

**Reaktionen von Quecksilber(II)-chlorid
mit sekundären und tertiären aliphatischen Aminen
sowie aliphatischen Iminen**

von
Karl-Friedrich Elshoff
aus
Unna-Massen

**Reaktionen von Quecksilber(II)-chlorid
mit sekundären und tertiären aliphatischen Aminen
sowie aliphatischen Iminen**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Karl-Friedrich Elshoff

aus

Unna-Massen

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 9. Februar 1972

Dekan: Professor Dr. K. Jacobs
1. Berichterstatter: Professor Dr. K. Brodersen
2. Berichterstatter: Professor Dr. H. Behrens

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1966 bis November 1971 am Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Klaus Brodersen
danke ich für die Themenstellung. Ich bin ihm dankbar
für seinen Rat in allen ihm vorgetragenen Fragen und
für sein Vertrauen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548610_0043

Inhaltsübersicht

	Seite
1. Einleitung	9
2. Problemstellung	12
3. Reaktionen des Quecksilber(II)-chlorids mit sekundären und tertiären aliphatischen Aminen	15
3.1 Die Mercurierungsreaktion gesättigter Amine	15
3.2 Präparative Herstellung der Addukte aus Quecksilber(II)-chlorid und sekundären und tertiären Aminen	16
3.21 Umsetzung mit Diäthylamin	16
3.22 Umsetzung mit Triäthylamin	17
3.23 Umsetzung mit Di-n-propylamin	18
3.24 Umsetzung mit Tri-n-propylamin	22
3.25 Umsetzung mit Di-n-butylamin	22
3.26 Umsetzung mit Tri-n-butyl-, Di- und Tri-n-amyamin	23
3.3 Einfluß der Substituenten am Stickstoff auf die Bildung der Addukte	24
3.4 Über die Beständigkeit der Quecksilber(II)-Stickstoff-verbindungen	26
3.41 Die präparativen Ergebnisse	26
3.42 Zur Deutung des Redoxmechanismus	27
4. Deutung der 1610 cm^{-1} -Absorptionsbande in IR-Spektren von Quecksilber(II)-halogenid-Amin-addukten	39
4.1 Das Verhalten des Kristallwassers in anorganischen Salzen	39

4.2	IR-spektroskopische Untersuchungen des Kristallwassers in Halogenomercuraten	41
4.3	Beeinflussung der IR-Spektren von Quecksilber(II)-Stickstoffverbindungen durch Wasser	45
5.	Mercurierung von Iminen	50
5.1	Darstellung und Reaktionen der Imine	50
5.11	Synthesemethoden	50
5.12	Reaktionen	51
5.13	IR-Spektren der Imine und der Immoniumsalze	53
5.2	Reaktionen des Quecksilber(II)-chlorids mit Iminen	54
5.21	Die Mercurierungsreaktion bei Iminen	54
5.22	Auswahl und Herstellung der Imine	55
5.23	Herstellung der Quecksilber(II)-chlorid-Imin-addukte	57
5.24	IR-Spektren	58
5.25	Über die Beschaffenheit und Beständigkeit der Quecksilber(II)-chlorid-Imin-addukte	62
6.	Versuche zur Bestimmung der Elementarzelle des Adduktes $\text{HgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$	66
7.	Zusammenfassung	68
8.	Experimenteller Teil	72
8.1	Vorbehandlung der Ausgangssubstanzen und des Lösungsmittels	72
8.2	Analysenmethoden und Meßverfahren	72

	Seite
8.3	Mercurierung der Amine 75
8.31	Diäthylamin 75
8.32	Triäthylamin 76
8.33	Di-n-propylamin 77
8.34	Tri-n-propylamin 78
8.35	Di-n-butylamin 79
8.36	Tri-n-butylamin 79
8.37	Di-n-amylamin 80
8.38	Tri-n-amylamin 80
8.4	Herstellung der Halogenomercurate 81
8.5	Mercurierung der Imine 84
8.51	Synthese der Imine 84
8.52	Umsetzungen der Imine mit Quecksilber(II)- chlorid 86
8.6	Bestimmung der Elementarzelle des $\text{HgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$ 88
9.	Literaturverzeichnis 91

1. Einleitung

Quecksilber steht zusammen mit Zink und Cadmium in der 2. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente. Sein chemisches Verhalten ist aber im Vergleich zu seinen Homologen Zink und Cadmium und zu den übrigen Metallen durch eine gewisse Sonderstellung gekennzeichnet. Außerdem ist es das einzige bei Raumtemperatur flüssige und daher verhältnismäßig leicht destillierbare Metall.

Zink- und Cadmium-halogenide sind als Salze anzusehen. Sie sind in verdünnten wäßrigen Lösungen weitgehend dissoziiert, und ihre Strukturen sind überwiegend ionisch aufgebaut. Die entsprechenden Quecksilberverbindungen sind dagegen in wäßrigen Lösungen kaum dissoziiert und kristallisieren in typischen Molekülgittern mit kovalenten Hg-X-Bindungen¹⁻⁵⁾, wodurch eine zum Teil gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Aceton, THF und anderen mehr bedingt ist.

Bei der Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf Zink- und Cadmiumverbindungen bilden sich leicht Tetramin- und Hexamin-komplexe. Bei der Umsetzung von Quecksilber(II)-verbindungen mit wäßrigem Ammoniak hingegen wird die Bildung von Triamin- und Tetramin-komplexen erst bei hohen NH_3 -Konzentrationen und hohen p_H -Werten erreicht^{6,7)}. Dagegen erhält man bei der Einwirkung verdünnter Ammoniaklösungen auf Quecksilber(II)-verbindungen die schon lange bekannten Quecksilberpräzipitate⁸⁾. Alle drei Elemente der 2. Nebengruppe bilden eine Vielzahl kovalenter Verbindungen. Auch hier unterscheiden sich allerdings die Zink- und Cadmiumverbindungen von den Quecksilberverbindungen.

Während die Zink- und Cadmium-Verbindungen durchweg instabil sind - die Alkylverbindungen werden sehr leicht hydrolysiert und sind an der Luft selbstentzündlich - zeigen die Quecksilberverbindungen große Stabilität. Sie werden von Wasser und Luft praktisch nicht angegriffen.

Quecksilber-Kohlenstoff- und Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen sind recht leicht zugänglich und können durch direkte Einwirkung von Quecksilber(II)-salzen auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Alkene und Alkine bzw. auf Amine hergestellt werden.

Das andersartige Verhalten des Quecksilbers im Vergleich zu den übrigen Metallen und die relativ leichte Zugänglichkeit der einfachen Quecksilber-Kohlenstoff- und Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen dürfte der Grund dafür sein, daß diese Verbindungsklasse schon früh das Interesse vieler Forscher geweckt hat.

Die seit dem 16. Jahrhundert bekannten und als Heilmittel verwendeten Quecksilberpräzipitate wurden zum ersten Mal von R.Kane⁸⁾ wissenschaftlich untersucht. In die gleiche Zeit fallen die Erstdarstellungen von quecksilberorganischen Verbindungen durch Belichten von Alkyljodiden in Gegenwart von Quecksilbermetall⁹⁾, der Millon'schen Base¹⁰⁻¹²⁾ und des "Nesslers-Reagenz", das mit Ammoniak bzw. Ammoniumverbindungen das Jodid der Millon'schen Base ergibt^{13,14)}. Diesen "Pionierarbeiten" auf dem Gebiet der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen folgte eine Fülle weiterer Untersuchungen¹⁵⁻³¹⁾, die alle hier aufzuführen zu weit gehen würde.

Die in diesen Arbeiten angegebenen Summen- und Strukturformeln

entsprechen nicht mehr dem heutigen Kenntnisstand. Es dauerte aber sehr lange bis diese Arbeiten wieder aufgenommen und überprüft wurden. K.Brodersen³²⁾ und W.N.Lipscomb³³⁻³⁵⁾ widmeten sich erneut dieser Verbindungsklasse und klärten unabhängig voneinander durch röntgenographische³²⁻³⁵⁾ und infra-
rotspektroskopische^{32,36)} Untersuchungen die Strukturen eines Teils der schon lange bekannten Verbindungen auf. Diese von K.Brodersen wiederaufgenommenen Arbeiten über Quecksilber-Stickstoffverbindungen wurden von seinen Schülern durch systematische Untersuchungen über das Verhalten der Quecksilber(II)-halogenide gegenüber substituierten Aminen fortgesetzt³⁷⁻⁴⁵⁾.

2. Problemstellung

Alle in der älteren Literatur beschriebenen Umsetzungen von Quecksilber(II)-halogeniden mit substituierten Aminen wurden in mehr oder weniger polaren Lösungsmitteln durchgeführt, wodurch zum Teil Redoxreaktionen hervorgerufen wurden. Erst die Verwendung nicht oder nur wenig polarer Lösungsmittel in neuerer Zeit durch K.Brodersen³²⁾, D.Breitinger^{37,38)}, M.Neuberger^{39,40)}, D.Bramann⁴¹⁾, M.Olivier⁴²⁾ und D.Menzel⁴⁴⁾ erlaubten die Ausschaltung der nicht gewünschten Redoxreaktionen. Die so erhaltenen Addukte zwischen Quecksilber(II)-chlorid und Aminen, bei denen weder Substitutions- noch Redoxreaktionen auftraten, weisen ein Quecksilber-Stickstoff (Amin)-verhältnis auf, das von $\text{Hg:N} = 3:1$ bis $\text{Hg:N} = 1:2$ reicht. Bei den primären Aminen^{39,40)} wurden Addukte erhalten, die Quecksilber und Stickstoff im Verhältnis $\text{Hg:N} = 1:1$ und $\text{Hg:N} = 1:2$ enthalten. Diese Verbindungen sind bei Raumtemperatur stabil.

Bei den sekundären und tertiären Aminen wurden nur Addukte mit dem Quecksilber-Stickstoff-verhältnis von $\text{Hg:N} = 1:1$ gefunden³⁹⁾. Die einzige Ausnahme bildet das Triäthylamin. Hier beschreibt M.Neuberger³⁹⁾ ein Addukt mit dem Quecksilber-Stickstoff-verhältnis von $\text{Hg:N} = 2.5:1$ und D.Breitinger³⁸⁾ mit dem Verhältnis von $\text{Hg:N} = 2:1$.

Die Addukte aus Quecksilber(II)-chlorid und sekundären bzw. tertiären Aminen sind bei Raumtemperatur zum Teil instabil. Bei allen instabilen Addukten konnten als Oxidationsprodukte Imine bzw. die entsprechenden Immoniumverbindungen indirekt

nachgewiesen werden. Die IR-Spektren einiger Quecksilber(II)-halogenid-Amin-addukte zeigen eine scharfe, intensive Bande bei 1610 cm^{-1} , die von H.Grossmann als OH-Deformationsschwingung gedeutet wurde⁴³⁾.

In der vorliegenden Arbeit sollte durch systematische Untersuchungen geprüft werden, ob bei den Addukten aus Quecksilber(II)-chlorid und sekundären bzw. tertiären Aminen auch Verbindungen mit einem anderen Quecksilber-Stickstoff-verhältnis als $\text{Hg:N} = 1:1$ existieren können.

Die Existenz der Addukte $2.5\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ und $2\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, die M.Neuberger³⁹⁾ bzw. D.Breitinger³⁸⁾ beschreiben, sollte überprüft werden. Es sollte versucht werden, Verbindungen aus Quecksilber(II)-chlorid und Tri-n-butyl- bzw. Di-n- und Tri-n-amylamin erstmals darzustellen.

Die Beständigkeit der bei Raumtemperatur zum Teil zersetzlichen Addukte bei tiefer Temperatur sollte untersucht werden. Aus diesen Gründen wurde Quecksilber(II)-chlorid in den Mol-verhältnissen 5:1, 2:1, 1:1, 1:2 und 1:5 mit den folgenden Aminen umgesetzt:

- Di- und Triäthylamin,
- Di- und Tri-n-propylamin,
- Di- und Tri-n-butylamin,
- Di- und Tri-n-amylamin.

Um die von H.Grossmann⁴³⁾ gegebene Deutung der 1610 cm^{-1} -Absorptionsbande in den IR-Spektren einiger Quecksilber(II)-halogenid-Amin-addukte genauer zu untersuchen, wurden infrarotspektroskopische Untersuchungen an Halogenomercuraten durchgeführt. Das Ziel dieser Versuche war, die 1610 cm^{-1} -Absorp-

tionsbande bei absolutem Wasserausschluß zu eliminieren, um sie dann durch definierte Wasserzugabe wieder zu erzeugen. Während D.Breitinger³⁸⁾ und D.Menzel⁴⁴⁾ das Verhalten der α - β -ungesättigten Amine (Enamine) gegenüber Quecksilber(II)-chlorid studierte, setzte es D.Bramann⁴¹⁾ mit β - -ungesättigten tertiären Aminen um.

In der vorliegenden Arbeit sollten die Reaktionen von Quecksilber(II)-chlorid mit den sehr reaktionsfähigen aliphatischen Aldiminen und Ketiminen untersucht werden. Diese Untersuchungen sollten aus zwei Gründen durchgeführt werden:

- 1) Die systematische Reihe Imin, Enamin, β - γ -ungesättigtes Amin sollte vervollständigt werden;
- 2) Es sollten Verbindungen aus Quecksilber(II)-chlorid und Iminen hergestellt werden, um Aussagen über die bei allen Redoxreaktionen der Quecksilber(II)-halogenid-Amin-addukte als Zwischenverbindungen diskutierten und indirekt nachgewiesenen Imine bzw. Mercurio-Immoniumverbindungen machen zu können.

Deshalb wurde Quecksilber(II)-chlorid mit verschiedenen aliphatischen Aldiminen und Ketiminen in den Molverhältnissen 2:1, 1:1 und 1:2 umgesetzt. Die Beständigkeit der erhaltenen Verbindungen war zu überprüfen.

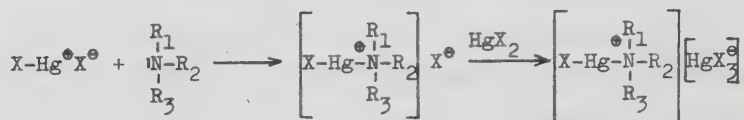
3. Reaktionen des Quecksilber(II)-chlorids mit sekundären und tertiären aliphatischen Aminen

3.1 Die Mercurierungsreaktion gesättigter Amine

Während die Knüpfung einer Quecksilber-Kohlenstoff-bindung sowohl nach einem radikalischen (z.B. Belichten von Alkyljodiden in Gegenwart metallischen Quecksilbers) als auch nach einem ionisch zu diskutierenden Mechanismus (z.B. Addition von Quecksilber(II)-halogenid an ungesättigte Kohlenwasserstoffe) ablaufen kann, ist die Knüpfung einer Quecksilber-Stickstoff-bindung immer ionischer Natur. Beim Reaktionsablauf einer N-Mercurierung werden drei Effekte wirksam:

- 1) Das Bestreben des Stickstoffs im Ammoniak und seinen Derivaten, die Koordinationszahl 4 und damit den idealen sp^3 -Zustand zu erreichen, der wegen des freien Elektronenpaares am Stickstoff noch nicht vollständig vorhanden ist. Der Bindungswinkel im Ammoniak beträgt $106^{\circ}42'$, der ideale Tetraederwinkel $109^{\circ}28'$.
- 2) Die Nukleophilie des freien Elektronenpaares am Stickstoff, das in einer nukleophilen Reaktion ein $X^{\ominus}$ -Ion im HgX_2 verdrängen kann. Die hierdurch am Stickstoff induzierte positive Ladung wird durch das ausgetretene $X^{\ominus}$ - oder durch ein komplexes $(HgX_3)^{\ominus}$ -Ion kompensiert.
- 3) Die Fähigkeit des HgX_2 -Moleküls unter dem Einfluß des nukleophilen Stickstoffs in ein $(HgX)^{\oplus}$ -Kation und ein $X^{\ominus}$ -Anion zu dissoziieren. Das $(HgX)^{\oplus}$ -Kation kann dann durch einen elektrophilen Angriff auf das freie Elektronenpaar am Stickstoff denselben quarternieren.

Diese Erscheinungen bewirken, daß die Mercurierung der Amine eine momentan verlaufende Reaktion ist, sofern die Reaktionsprodukte im Reaktionsmedium unlöslich sind. Die Mercurierungsreaktion läßt sich folgendermaßen formulieren:



3.2 Präparative Herstellung der Addukte aus Quecksilber(II)-chlorid und sekundären und tertiären Aminen

Die Mercurierung der Amine in den Molverhältnissen Quecksilber(II)-chlorid zu Amin wie 5:1, 2:1, 1:1, 1:2 und 1:5 wurde so durchgeführt, daß zu Lösungen von Quecksilber(II)-chlorid in absolutem Äther solche der entsprechenden Amine gegeben wurden. Die Umsetzungen wurden unter strengstem Wasserausschluß in Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die erhaltenen schwerlöslichen Reaktionsprodukte wurden abgesaugt, soweit möglich gründlich mit Äther gewaschen, um eventuell unumgesetzte Reaktionspartner zu entfernen, und analysiert. Von einem Teil der Substanzen wurden IR-Spektren und Debyeogramme aufgenommen. Im folgenden sollen die Reaktionen ausführlich beschrieben und die Substanzen näher charakterisiert werden.

3.21 Umsetzung mit Diäthylamin

Die Umsetzung des Diäthylamins mit Quecksilber(II)-chlorid wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. In allen fünf Fällen

wurde das Addukt $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ erhalten. Dies bedeutet eine Bestätigung der Literaturangaben³⁹⁾.

3.22 Umsetzung mit Triäthylamin

Bei der Umsetzung von Quecksilber(II)-chlorid mit Triäthylamin erhielt M. Neuberger³⁹⁾ ein Addukt der Zusammensetzung $2.5\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, während D. Breiting³⁸⁾ folgende Zusammensetzung angibt: $2\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$. Es konnte nun gezeigt werden, daß bei der Reaktion von fünf Molen Quecksilber(II)-chlorid mit einem Mol Triäthylamin die von M. Neuberger³⁹⁾ beschriebene Verbindung entstand. Dagegen ergab die Umsetzung von zwei Molen Quecksilber(II)-chlorid mit einem Mol Amin die Bestätigung der von D. Breiting³⁸⁾ angegebenen Verbindung. Bei den Reaktionen des Quecksilber(II)-chlorids mit Triäthylamin in den Molverhältnissen 1:1, 1:2 und 1:5 konnte erstmals die bisher noch nicht bekannte Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ dargestellt werden.

Während die IR-Spektren der drei Verbindungen praktisch gleich sind, bei dem Addukt $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ sind lediglich die Absorptionsbanden bei ca. 3500 cm^{-1} und bei 1610 cm^{-1} geschwächt, geht aus den Debyeogrammen (Abb. 1) eindeutig hervor, daß es sich um drei in ihren Strukturen unterschiedliche Verbindungen handeln muß. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß das Debyeogramm der Verbindung $2\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ zum Teil etwas diffuse Linien zeigt.

Die von D. Breiting gemachte Vermutung, die Verbindung $2\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ weise eine gewisse Phasenbreite der Zusammensetzung auf, was auf Einbau von mehr oder weniger viel Queck-

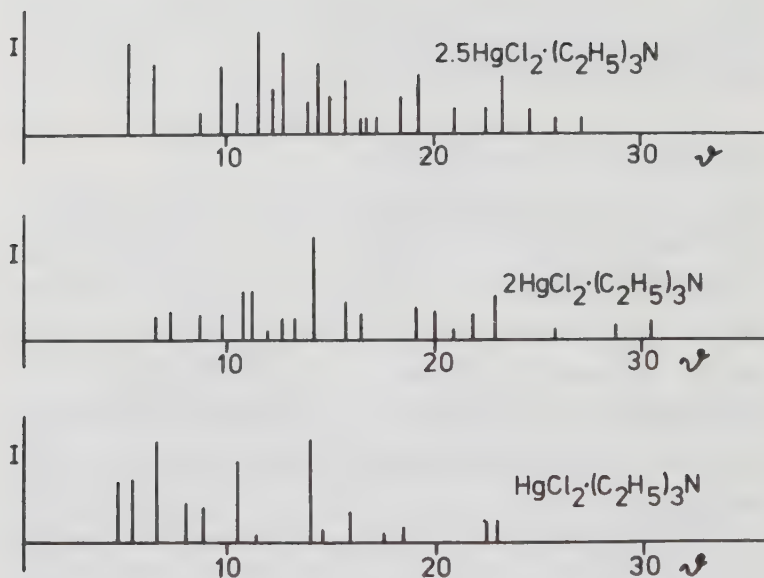


Abb. 1: Röntgendiagramme der Addukte aus HgCl_2 und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$

silber(II)-chlorid in das Gitter beruhen müßte, scheint somit nur für den engeren Bereich der $2\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ -Phase zuzutreffen.

3.23 Umsetzung mit Di-n-propylamin

In einem orientierenden Versuch setzte M. Neuberger³⁹⁾ Quecksilber(II)-chlorid mit Diäthylamin in verschiedenen Molverhältnissen um und erhielt jeweils ein Addukt der Zusammensetzung Quecksilber(II)-chlorid zu Amin wie 1:1. Daraus schloß er, daß auch bei allen anderen Aminen - eine Ausnahme bildete das Triäthylamin - nur 1:1-Addukte existieren würden. Die genauere Untersuchung der Reaktion zwischen Quecksilber(II)-

chlorid und Di-n-propylamin ergab, daß mindestens drei verschiedene Verbindungen existent sind.

Während bei den Reaktionen des Quecksilber(II)-chlorids mit Di-n-propylamin in den Molverhältnissen 2:1, 1:1 und 1:2 jeweils die von M. Neuberger³⁹⁾ beschriebene 1:1-Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ erhalten wurde, führten die Umsetzungen in den Molverhältnissen 5:1 bzw. 1:5 zu zwei erstmals dargestellten Verbindungen. Wurde beim Molverhältnis von 5:1 das Addukt $2\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ erhalten, so ergab die Umsetzung im Molverhältnis 1:5 das Addukt $\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$. Die IR-Spektren der drei Addukte sind wie bei den Addukten aus Quecksilber(II)-chlorid und Triäthylamin untereinander praktisch gleich. Auch hier unterscheiden sie sich nur in der unterschiedlichen Intensität der Absorptionsbanden im Bereich um 3500 cm^{-1} und 1610 cm^{-1} . Während die Banden bei der Verbindung $2\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ stark sind, nehmen sie in der Intensität bei $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ deutlich ab, um bei $\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ fast völlig zu verschwinden. Eine ausführlichere Besprechung dieser Verhältnisse erfolgt in Kapitel 4.

Die Diskussion der Debyeogramme (Abb. 2) der Quecksilber(II)-chlorid-Di-n-propylamin-addukte ergibt eindeutig, daß es sich hier um drei verschiedene Verbindungen handelt. Auch das für die Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ denkbare 1:1-Gemisch aus den beiden Grenzverbindungen $2\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ und $\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ kann auf Grund der Debyeogramme ausgeschlossen werden. Ebenfalls kann man an Hand der Röntgendiagramme das Vorliegen von Gemischen einer der Verbindungen mit Quecksilber(II)- oder Quecksilber(I)-chlorid ausschließen.

Die Umsetzung von einem Mol Quecksilber(II)-chlorid mit fünf

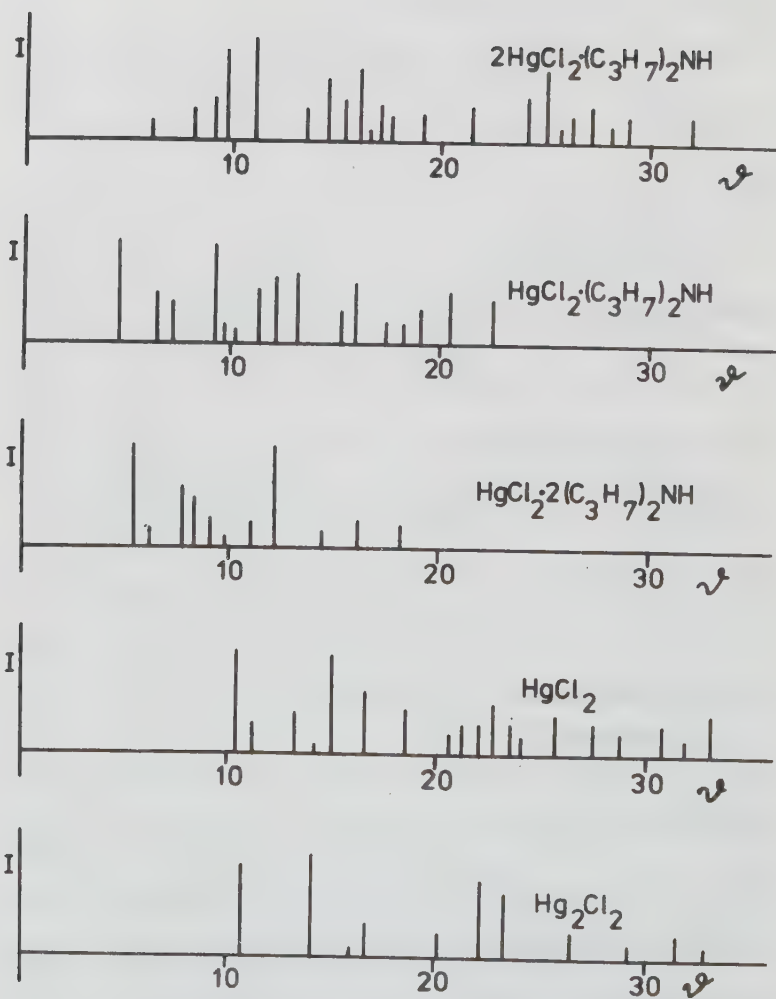


Abb. 2: Röntgendiagramme der Addukte aus HgCl_2 und $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ im Vergleich mit HgCl_2 und Hg_2Cl_2

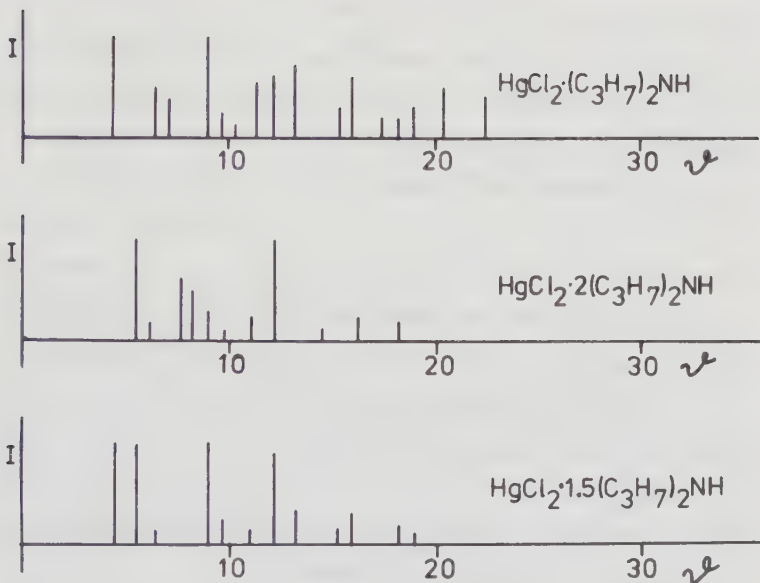


Abb. 3: Röntgendiagramme der Addukte $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$,
 $\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ und $\text{HgCl}_2 \cdot 1.5(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$

Molen Di-n-propylamin bei Raumtemperatur ergab eine Substanz der Zusammensetzung $\text{HgCl}_2 \cdot 1.5(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$. Während das IR-Spektrum mit dem der Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ (schwache Absorptionsbanden im Bereich von 3450 cm^{-1} und 1610 cm^{-1}) identisch ist, zeigt das Debyeogramm ein völlig anderes Bild. Eine genauere Untersuchung zeigte aber, daß ein 1:1-Gemisch aus den Verbindungen $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ und $\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ vorliegen muß, wie ein Vergleich der entsprechenden Röntgendiagramme (Abb. 3) deutlich macht.

3.24 Umsetzung mit Tri-n-propylamin

Die Umsetzung von Quecksilber(II)-chlorid mit Tri-n-propylamin ergab in allen Fällen, in denen eine deutliche Reaktion beobachtet wurde, das Addukt $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$. Es wurde ebenfalls bereits von M. Neuberger³⁹⁾ beschrieben. Wurde ein Mol Quecksilber(II)-chlorid mit fünf Molen Tri-n-propylamin umgesetzt, so konnte keine Adduktbildung beobachtet werden. Wahrscheinlich führte der große Überschuß an Tri-n-propylamin zu einem in Äther löslichen Quecksilber(II)-Amin-komplex. Bei zweimolarem Aminüberschuß entstand trotz der tiefen Reaktionstemperatur von -78°C nur ein sehr geringer, beim Absaugen verklebender Niederschlag, der nicht identifiziert werden konnte. Überraschenderweise schied sich aus dem Filtrat eine Substanz ab, die sich als $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$ herausstellte.

3.25 Umsetzung mit Di-n-butylamin

Bei den Reaktionen des Quecksilber(II)-chlorids mit Di-n-butylamin in den Molverhältnissen 5:1, 2:1 und 1:1 konnte ein schwerlösliches Reaktionsprodukt isoliert werden. Die Umsetzungen in den Molverhältnissen 1:2 und 1:5 dagegen führten zu keiner faßbaren Substanz, was auf ähnlichen Gründen beruhen dürfte wie beim Tri-n-propylamin. Die so erhaltene Substanz hatte die Zusammensetzung $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$. Während das Aussehen, eine bei Raumtemperatur zähe, glasige Masse, mit M. Neuberger³⁹⁾ Angaben übereinstimmt, konnte mit ca. 80-90 % eine wesentlich höhere Ausbeute erzielt werden.

Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß die Verbindung bei Temperaturen wesentlich unter 0°C ein Ätherat zu bilden scheint.

Der bei der Reaktionstemperatur von -78°C erhaltene, etwas verklumpende weiße Niederschlag zerfloß bei ungefähr 0°C rasch unter Freiwerden von Äther. Nach Abpumpen des Äthers im Vakuum wurde die oben beschriebene Verbindung erhalten. Versuche, mit Tetrahydrofuran ein stabileres Ätherat zu erhalten, blieben ohne Erfolg.

3.26 Umsetzungen mit Tri-n-butyl-, Di- und Tri-n-amylamin

Bereitete die Darstellung der Addukte aus Quecksilber(II)-chlorid und Tri-n-propyl- bzw. Di-n-butylamin bereits beträchtliche Schwierigkeiten, so konnten bei den Reaktionen von Quecksilber(II)-chlorid mit den Tri-n-butyl-, Di- und Tri-n-amylaminen keine Addukte in Substanz gefaßt werden. Deshalb wurde versucht, die Existenz solcher Verbindungen auf indirektem Wege nachzuweisen.

Zu diesem Zweck wurden ätherische Lösungen von Quecksilber(II)-chlorid bei Raumtemperatur mit den entsprechenden Lösungen der Amine in den Molverhältnissen 5:1, 2:1, 1:1, 1:2 und 1:5 versetzt. Bei den tertiären Aminen Tri-n-butyl- und Tri-n-amylamin schied sich in allen Fällen bereits nach wenigen Min. Quecksilber(I)-chlorid ab, beim Di-n-amylamin dagegen zeigte sich erst nach einem Tag ein deutlicher weißer Niederschlag, der aus Quecksilber(I)-chlorid bestand. Die bei Annahme der Richtigkeit des Leonard'schen Dehydrierungsmechanismus⁴⁶⁾ bei Quecksilber(II)-Stickstoffverbindungen zu erwartenden Immoniumverbindungen wurden nach Abziehen des Äthers im Vakuum mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert. Die dabei entstehenden Carbonylverbindungen wurden mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin abgefangen und nach L.Horner und W.Kirmse⁴⁷⁾ papierchromatogra-

phisch als 2.4-Dinitrophenylhydrazone identifiziert. In allen Fällen wurden die entsprechenden 2.4-Dinitrophenylhydrazone gefunden. Hieraus kann man schließen, daß Verbindungen aus Quecksilber(II)-chlorid und Tri-n-butyl-, Di- und Tri-n-amylamin zumindest als instabile Zwischenstufe in ätherischen Lösungen existent sein sollten.

3.3 Einfluß der Substituenten am Stickstoff auf die Bildung der Addukte

Die in Kapitel 3.2 dargelegten Versuchsergebnisse geben Anlaß zu der Frage, warum bei den Reaktionen von Quecksilber(II)-chlorid mit den verschiedenen Aminen teilweise kristalline weiße Pulver, teilweise zähe, glasartige Körper und teilweise keine festen Reaktionsprodukte entstanden. So sind alle Addukte bis zum Tri-n-propylamin pulvrig kristallin. Beim Di-n-butylamin bildeten sich glasartige, klebrige Stoffe, während bei den Tri-n-butyl-, Di- und Tri-n-amylaminen keine Addukte in Substanz gefaßt werden konnten.

Eine Erklärung hierfür kann man vielleicht darin sehen, daß bei diesen Verbindungen infolge der sehr unterschiedlichen Größe von Kationen und Anionen und wegen der zunehmend unregelmäßigeren Form der Kationen ein sehr geringer Kation-Anionkontakt besteht. Der Gewinn an Gitterenergie nimmt von den Äthylaminen zu Di-n-butylamin hin so stark ab, daß sich nur noch eine bei Raumtemperatur amorphe klebrige Masse bilden kann. Beim Tri-n-butylamin und den Amylaminen schließlich wird er so gering, daß es zur Ausbildung eines stabilen Gitters und damit zur Abscheidung eines festen Reaktionsproduktes nicht mehr kommen kann.

Darüber hinaus bekommen diese Verbindungen mit länger werdender C-Kette immer stärker organischen Charakter, während der anorganische Teil konstant bleibt. Hierdurch könnte eine erhöhte Löslichkeit in Äther, einem organischen Lösungsmittel, hervorgerufen werden. Ferner könnte die hohe Aminkonzentration bei den Versuchen, bei denen die Aminkomponente in großem Überschuß eingesetzt wurde, die Bildung in Äther löslicher Quecksilber(II)-Amin-komplexe begünstigen.

Eine gewisse Parallele hierzu findet man bei den Alkyl-Quecksilberhalogeniden^{48,49}). Die Chloride und Bromide z.B. zeigen eine deutliche Erhöhung der Schmelzpunkte beim Übergang vom Methyl- zum Äthyl-Quecksilberhalogenid. Bei den n-Propylverbindungen hingegen ist eine starke Senkung der Schmelzpunkte zu verzeichnen, die sich bei den n-Butylverbindungen etwas geschwächt fortsetzt.

Eine Bestätigung dieser Erscheinungen bildet das Addukt aus Quecksilber(II)-chlorid und Dicyclohexylamin³⁹), das stabil und bei Raumtemperatur herstellbar ist. Da die Substituenten am Stickstoff von C₅ auf C₆ steigen, sollte man annehmen, daß, nach dem oben gesagten, erst recht kein stabiles Addukt existieren sollte. Dadurch aber, daß es sich um cyclische Substituenten handelt, wird das Kation nicht so voluminös und sperrig und der Kation-Anion-Kontakt enger. Dies wiederum führt zu einem größeren Gewinn an Gitterenergie und somit zur Ausbildung eines stabileren Gitters.

3.4 Über die Beständigkeit der Quecksilber(II)-Stickstoffverbindungen

3.4.1 Die präparativen Ergebnisse

Die Prüfung der in Kapitel 3.2 beschriebenen Verbindungen auf ihre Beständigkeit wurde so durchgeführt, daß von allen Verbindungen je eine Probe unter strengem Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur (bis 25°C) bzw. bei -20°C im Eisschrank längere Zeit aufbewahrt wurde. Danach wurde, wie in Kapitel 3.26 beschrieben, untersucht, ob bei den so aufbewahrten Substanzproben die Reaktion einerseits auf Quecksilber(I)-chlorid und andererseits auf Immoniumverbindungen, den primären Redoxprodukten, positiv war. Zeigten alle bei -20°C aufbewahrten Proben keinerlei Zersetzungserscheinungen, so war die Beständigkeit der bei Raumtemperatur aufbewahrten Proben sehr unterschiedlich. Während einige Substanzen nach Monaten noch keine Veränderungen und damit Beständigkeit zeigten, zersetzten sich andere in wenigen Stunden. Dazwischen gab es praktisch alle Abstufungen, je nach Art und Herstellung der Addukte. Demnach sind alle Addukte, die ein Quecksilber(II)-chlorid-Amin-verhältnis von $\text{Hg:N} > 1:1$ aufweisen, bei Raumtemperatur stabil. Dies sind die Verbindungen $2.5\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, $2\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ und $2\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$. Als einziges 1:1-Addukt zeigte $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ keine Zersetzung. Als instabil erwiesen sich die Verbindungen $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$, $\text{HgCl}_2 \cdot 1.5(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$, $\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$, $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$ und $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$. Bei dem Addukt $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ verlief die Zersetzung recht langsam, bei den Addukten $\text{HgCl}_2 \cdot 1.5(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$, $\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$,

$\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$ und $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ recht schnell innerhalb weniger Stunden.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigte das Addukt $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$. Wurde bei der Herstellung des Adduktes von dem Molverhältnis Quecksilber(II)-chlorid zu Amin wie 2:1 ausgegangen, war sie beständig, beim Molverhältnis von 1:1 zeigte sie langsame, beim Molverhältnis von 1:2 dagegen schnelle Zersetzlichkeit. Diese Erscheinung und der allgemeine Zersetzungsmechanismus werden im folgenden Kapitel diskutiert.

Zu bemerken ist noch, daß alle zersetzlichen Addukte Amin abgaben, was am Geruch festgestellt wurde. Je nach Zersetzungsgrad gingen die Substanzen in mehr oder weniger grau bis schwarze Schmieren über. Die Grau- bis Schwarzfärbungen wurden durch abgeschiedenes Quecksilbermetall hervorgerufen, das, infolge der Einwirkung freien Amins, durch Disproportionierung des Quecksilber(I)-chlorids entstanden war.

3.42 Zur Deutung des Redoxmechanismus

Nachdem in Kapitel 3.41 die experimentellen Befunde über die unterschiedliche Beständigkeit der Addukte aus Quecksilber(II)-chlorid und den verschiedenen sekundären und tertiären Aminen dargelegt wurden, stellt sich nun die Frage nach den Gründen und Ursachen der Sekundärreaktionen, die diese unterschiedliche Beständigkeit bewirken.

Wird ein Amin mercuriert, also eine Quecksilber-Stickstoffbindung geknüpft, so kann das gebildete Addukt

- 1) stabil sein,
- 2) die am Stickstoff eventuell vorhandenen H-Atome können substituiert werden,

3) es können Redoxreaktionen ablaufen, die zu Immoniumverbindungen und Quecksilber(I)-chlorid führen.

Beim Ammoniak und den primären Aminen beobachtet man oft Substitution der an den Stickstoff gebundenen H-Atome, wobei der Substitutionsgrad bezogen auf das NH_4^+ -Ion von eins bis vier gehen kann. Man erhält dabei z.B. Verbindungen wie $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, HgNH_2Cl , Hg_2NHBr_2 , Hg_2NJ beim Ammoniak und $\text{Hg}_3(\text{NR})_2\text{Cl}_2$ bei primären Aminen. Dieser Verbindungsreihe liegt eine Struktursystematik zugrunde, die vom isolierten Kation $^o[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ im schmelzbaren Präzipitat⁵⁰⁾ (Substitutionsgrad 1) über die ein- bzw. zweidimensional unendlich verknüpften Polykationen $^1[\text{Hg}_{2/2}\text{NH}_2]^+$ im unschmelzbaren Präzipitat³³⁾ (Substitutionsgrad 2) bzw. $^2[\text{Hg}_{3/2}(\text{NH})]^+$ im Quecksilber(II)-imidbromid⁵¹⁾ (Substitutionsgrad 3) zum unendlich dreidimensional verknüpften kationischen Gerüst $^3[\text{Hg}_{4/2}\text{N}]^+$ der Millon'schen Base^{33,52)} (Substitutionsgrad 4) führt.

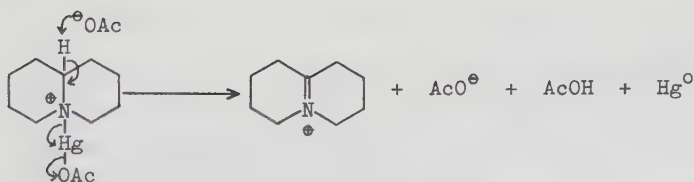
Die hier besonders interessierende Sekundärreaktion ist die Redoxreaktion, die bevorzugt bei Addukten aus Quecksilber(II)-chlorid und sekundären bzw. tertiären Aminen^{39,43)} auftritt, unter bestimmten Voraussetzungen bei primären Aminen³⁹⁾ aber auch möglich ist. Dabei werden, wie in den Kapiteln 3.26 und 3.41 schon kurz angedeutet wurde, die Aminkomponente zum Imin bzw. Immoniumsalz oxidiert und das Quecksilber(II)-chlorid zu Quecksilber(I)-chlorid reduziert.

Ähnliche Redoxreaktionen wurden von N.J.Leonard et al. in der Literatur bereits beschrieben^{46,53-61)}. Die Autoren brachten tertiäre Amine in essigsaurer Lösung mit Quecksilber(II)-acetat zur Reaktion und erhielten die entsprechenden Immoniumverbindungen bzw. Enamine. Die Dehydrierung sekundärer cycli-

scher Amine beschreiben Todd et al.⁶²⁾. Sie setzten substituierte Pyrrolidine in verdünnt essigsaurer Lösung mit Quecksilber(II)-acetat um und erhielten unter gleichzeitiger Bildung von Quecksilber(I)-acetat die entsprechenden Δ^1 -Pyrroline. Bei der Dehydrierung des Chinolizidins mittels Quecksilber(II)-acetat wurde folgender Mechanismus postuliert⁴⁶⁾:

Die nach erfolgter Adduktbildung positive Ladung am Stickstoff bewirkt eine induktive Protonenlockerung an den α -C-Atomen. Bei Übernahme eines dieser Protonen durch ein Acetat-Ion wird eine Elektronenbewegung induziert, die zur Lösung der Quecksilber-Stickstoff-Bindung führt. Das anfallende elementare Quecksilber komproportioniert mit Quecksilber(II)-acetat zu Quecksilber(I)-acetat. Der zu eliminierende Wasserstoff muß zum freien Elektronenpaar am Stickstoff bzw. zur Quecksilber-acetat-gruppe trans-ständige Konformation haben.

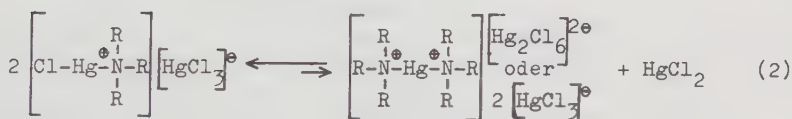
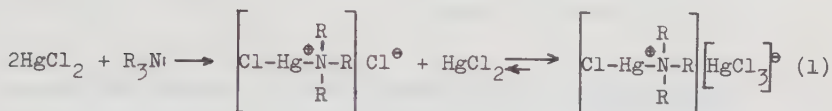
Reaktionsschema [1]: Redoxmechanismus des Systems tertiäres cyclisches Amin / $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ nach Leonard



Der nach ⁴⁶⁾ postulierte Mechanismus konnte von den genannten Autoren bei der Dehydrierung von 11-Methyl-11-azabicyclo-[5,3,1]-undecan mit Quecksilber(II)-acetat aufgeklärt werden⁵³⁾. In dieser Verbindung sind die Wasserstoffatome nicht transständig zum freien Elektronenpaar am Stickstoff bzw. der an ihn gebundenen Quecksilber-acetat-gruppe. Infolgedessen wird kein Immoniumsalz gebildet, sondern die Reaktion weicht unter oxidativer Eliminierung der Methylgruppe aus. Auf Grund dieser Befunde und des Isotopeneffektes - die C-H-Gruppe reagiert 2.3 mal schneller als die C-D-Gruppe⁵⁴⁾ - kann die Reaktion zur Konformationsanalyse herangezogen werden.

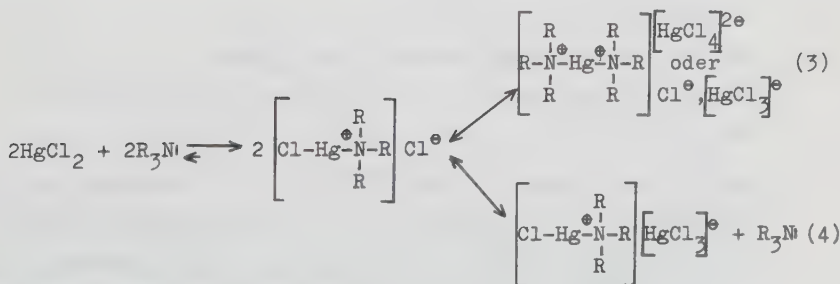
Da bei den unbeständigen Quecksilber(II)-chlorid-Amin-addukten mehr oder weniger die gleichen Redoxprodukte wie bei den Leonard'schen Reaktionen entstehen, nämlich Immoniumsalze und Quecksilber(I)-verbindungen, hier Quecksilber(I)-chlorid, dort Quecksilber(I)-acetat, liegt die Vermutung nahe, daß es sich um den gleichen, zumindest aber um einen ähnlichen Mechanismus handeln muß. Gemäß des Leonard'schen Mechanismus werden zur Ablösung eines Protons am α -C-Atom sowohl trans-Konformation als auch basische Teilchen zur Übernahme des Protons gefordert. Während in den Addukten des Quecksilber(II)-chlorids mit aliphatischen Aminen die trans-Konformation des Protons infolge der um die N-C-Bindung freien Drehbarkeit der Alkylgruppe immer gewährleistet ist, sollte dem in den Addukten eventuell vorhandenen freien Amin die Rolle des Protonenakzeptors zukommen. Um in den Quecksilber(II)-chlorid-Amin-addukten Quellen für das benötigte freie Amin zu finden, sollen einige Reaktionsschemata diskutiert werden, die das Auftreten freienamins zulassen bzw. verbieten.

Reaktionsschema [2]: Quecksilber(II)-chlorid-Amin-addukte
mit einem Quecksilber-Stickstoff-
verhältnis von Hg:N = 2:1



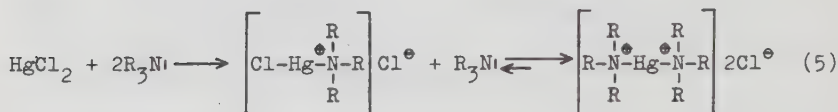
Auf Grund dieses Schemas kann praktisch kein freies Amin auftreten. Sollte dennoch z.B. nach (4) (s.u.) welches entstehen, würde es sofort durch reichlich vorhandenes Quecksilber(II)-chlorid unter Mercurierung abgefangen werden.

Reaktionsschema [3]: Quecksilber(II)-chlorid-Amin-addukte
mit einem Quecksilber-Stickstoff-
verhältnis von Hg:N = 1:1



Bei 1:1-Addukten wäre das Auftreten geringer Mengen freien Amins nach (4) denkbar, nach (3) verboten. Welches Gleichgewicht sich einstellt, sollte von der Art und Beschaffenheit des Adduktes abhängen.

Reaktionsschema [4]: Quecksilber(II)-chlorid-Amin-addukte mit einem Quecksilber-Stickstoff-verhältnis von Hg:N = 1:2

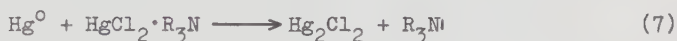
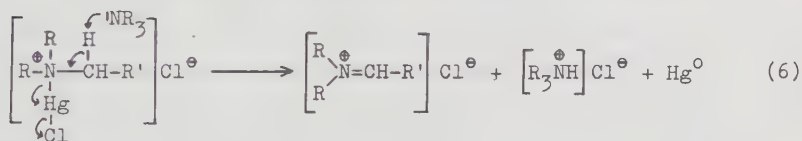


Dieses Schema macht deutlich, daß einerseits das Auftreten freien Amins wahrscheinlich, andererseits kein Quecksilber(II)-chlorid vorhanden ist, das das freie Amin unter Mercurierung abfangen könnte. Zu den Chloromercurat-anionen muß noch gesagt werden, daß sie sowohl als Einzelbausteine⁵¹⁾ als auch in Form von Polyanionen unterschiedlichster Struktur⁶³⁻⁶⁶⁾ vorliegen können. Der Einfachheit wegen sind sie hier nur als einfache Komplexionen formuliert worden.

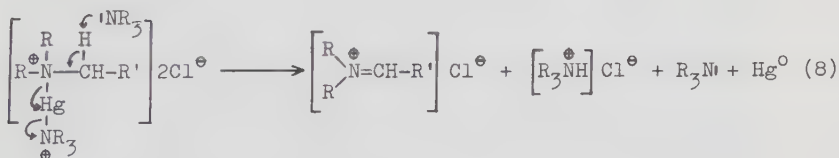
Dem Leonard'schen Mechanismus entsprechend, induziert die Übernahme eines der durch die Mercurierung gelockerten, am α -C-Atom befindlichen Protonen durch das nach Gleichung (4) bzw. (5) mögliche freie Amin eine Elektronenbewegung, die zur Ausbildung der Immoniumfunktion und gleichzeitig zur Lösung der Quecksilber-Stickstoff-bindung führt. Das anfallende elementare Quecksilber muß mit noch vorhandenem Addukt komportionieren, um unter Freisetzen neuen Amins in das als Re-

duktionsprodukt gefundene Quecksilber(I)-chlorid übergehen zu können. Reaktionsschema [5] skizziert den Redoxmechanismus eines 1:1-Adduktes, während ihn Reaktionsschema [6] für ein 1:2-Addukt wiedergibt.

Reaktionsschema [5]: Redoxmechanismus eines 1:1-Adduktes



Reaktionsschema [6]: Redoxmechanismus eines 1:2-Adduktes



Das nach den Gleichungen (7), (8) und (9) gebildete freie Amin kann entweder wieder in die Reaktion eingreifen und erneut Redoxreaktionen hervorrufen oder entweichen, wodurch der starke Amingeruch bedingt wäre.

Verläuft der Redoxmechanismus so, wie nach den Reaktionsschemata [2] bis [6] gefordert, müssen:

- 1) die experimentell gefundenen Ergebnisse über die Beständigkeit der Addukte mit diesen Schemata übereinstimmen;
- 2) die nach den Gleichungen (7) und (9) verlangten Komproportionierungen von Quecksilbermetall mit den Addukten zu Quecksilber(I)-chlorid und freiem Amin experimentell durchführbar sein.

Zu 1)

Wie in Kapitel 4.21 bereits dargelegt, sind alle Quecksilber(II)-chlorid-Amin-addukte mit einem Quecksilber-Stickstoff-verhältnis von $\text{Hg:N} > 1$ stabil. Nach Reaktionsschema [2] kann kein freies Amin auftreten. Es fehlt also die zum Ablauf der Redoxreaktion benötigte basische Komponente.

Die 1:1-Addukte sind teils stabil, teils instabil. Wie Reaktionsschema [3] zeigt, kann das Auftreten freienamins sowohl möglich (4) wie auch verboten (3) sein. So müßte z.B. beim $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ das Gleichgewicht (3), beim $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ das Gleichgewicht (4) vorliegen. Die Entscheidung, welche der beiden Möglichkeiten verifiziert wird, dürfte durch die Art und Beschaffenheit des eingesetztenamins (Kation-Anion-kontakt) bestimmt sein. Das nach (4) gebildete Amin bewirkt den in Reaktionsschema [5] wiedergegebenen Reaktionsablauf. Wie daraus ersichtlich, genügen katalytische Mengen Amin, um eine langsame Zersetzung, wie z.B. beim $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ beobachtet, hervorzurufen, da das zur Übernahme des Protons verbrauchte Amin immer nachgebildet wird.

Bei den Addukten mit einem Quecksilber-Stickstoff-verhältnis

von $\text{Hg:N} < 1$ wurde durchweg Zersetzlichkeit beobachtet. Nach Reaktionsschema [4] ist die Bildung freien Amins relativ gut möglich. Die Redoxreaktion läuft dann nach Reaktionsschema [6] ab. Wie daraus ersichtlich, werden pro Mol Quecksilber(I)-chlorid bzw. Immoniumsalz drei Mole Amin frei. Diese großen Mengen Amin greifen entweder wieder in die Reaktion ein, was mit einer verzweigten Kettenreaktion vergleichbar wäre, oder sie entweichen, wodurch der starke Amingeruch bedingt ist. So ist zwanglos erklärbar, daß alle Quecksilber(II)-chlorid-Aminaddukte mit einem Verhältnis von $\text{Hg:N} < 1$ sehr schnell der Zersetzung unterliegen, wenn erst die Reaktion einmal in Gang gekommen ist.

Einer ausführlicheren Diskussion bedarf noch die Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$, die stabil sein, sich langsam oder schnell zersetzen kann, je nach Art der Herstellung. Eine genauere Betrachtung der Analysenergebnisse zeigt, daß diese Verbindung in einer gewissen Phasenbreite der Zusammensetzung existiert. Das Quecksilber-Stickstoff-verhältnis liegt zwischen den Werten $\text{Hg:N} = (1+x):1$ und $\text{Hg:N} = (1-x):1$, wobei x nur wenig größer Null ist. Bei einem Verhältnis von $\text{Hg:N} = (1+x):1$ ist nach Reaktionsschema [2] das Auftreten freien Amins unwahrscheinlich, die Verbindung ist stabil, bei einem exakten Verhältnis von $\text{Hg:N} = 1:1$ nach Reaktionsschema [3] möglich, langsame Zersetzung, beim Verhältnis von $\text{Hg:N} = (1-x):1$ nach Reaktionsschema [4] dagegen wahrscheinlich, schnelle Zersetzung. So kann die je nach Art der Herstellung unterschiedliche Beständigkeit der $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ -Phase als weiterer Beweis für die Richtigkeit des Reaktionsmechanismus betrachtet werden.

Zu 2)

Während die Komproportionierung von Quecksilbermetall mit Quecksilber(II)-oxosalzen zu Quecksilber(I)-verbindungen in polaren Lösungsmitteln, z.B. die Bildung von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ aus Hg^0 und $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, eine teilweise zwangsläufig ablaufende Reaktion ist⁶⁷⁾, kennt man bisher keine Reaktion zwischen Quecksilbermetall und einer Quecksilber(II)-halogenid-Stickstoff-verbindung, die zur Bildung einer Quecksilber(I)-Stickstoff-verbindung oder Quecksilber(I)-halogenid führt.

Bei der Redoxreaktion zwischen tertiären Aminen und Quecksilber(II)-acetat in essigsauerm Medium reagiert dem Leonard'schen Mechanismus gemäß das im ersten Reaktionsschritt anfallende Quecksilbermetall in einem zweiten Reaktionsschritt mit Quecksilber(II)- zu Quecksilber(I)-acetat (Reaktionsschema [1]). Der Mechanismus der Redoxreaktion, der viele Quecksilber(II)-chlorid-Amin-addukte unterliegen, kann in seinem ersten Reaktionsschritt als übereinstimmend mit dem Leonard'schen Mechanismus betrachtet werden (Reaktionsschemata [5] und [6]). Im zweiten Reaktionsschritt dagegen muß von der Leonard'schen Formulierung abgewichen werden, da das analog dem Leonard'schen Mechanismus benötigte Quecksilber(II)-chlorid in den der Redoxreaktion unterliegenden Addukten nicht vorhanden ist (Reaktionsschemata [3] und [4]). Um aber zu dem gefundenen und eindeutig nachgewiesenen Reduktionsprodukt Quecksilber(I)-chlorid gelangen zu können, muß das entstehende, infolge der feinen Verteilung sehr reaktionsfähige Quecksilbermetall mit noch vorhandenem Addukt unter Bildung von freiem Amin und Quecksilber(I)-chlorid reagieren. Diese als zwangsläufig ablaufend erscheinende Reaktion sollte auch bei direkter Umset-

zung von Quecksilbermetall mit Quecksilber(II)-chlorid-Aminaddukten möglich sein.

Aus diesem Grunde wurde versucht, Quecksilbermetall im molaren Verhältnis mit den bei Raumtemperatur beständigen Verbindungen $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $\text{HgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2^{42)}$ und $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{NH}_2^{42)}$ zur Reaktion zu bringen. So ergab ein äquimolares Gemisch aus Quecksilbermetall und $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ nach 24-stündigem intensiven Schütteln auf der Schwingmühle ein mittelgraues, pastenartiges Reaktionsprodukt, das Amingeruch abgab. Bei Zugabe konzentrierten Ammoniaks trat intensive Schwarzfärbung auf. Diese für die Kalomelreaktion typische Erscheinung deutet auf das

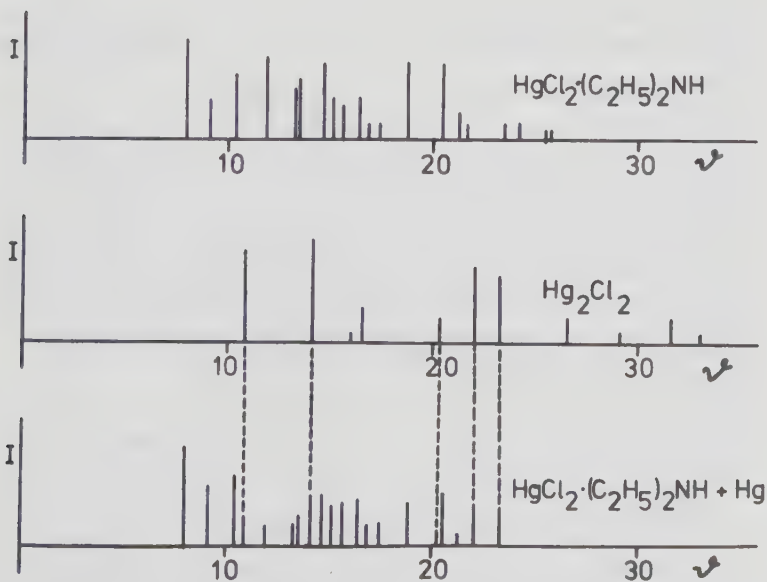


Abb. 4: Röntgendiagramme des Adduktes $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, des Hg_2Cl_2 und des Reaktionsproduktes aus Quecksilbermetall und $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$

Vorhandensein von Quecksilber(I)-chlorid hin. Ferner zeigt die röntgenographische Untersuchung mit dem Zählrohrgoniometer, daß in dem Röntgendiagramm neben den Linien des Adduktes $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ auch die Hauptlinien des Quecksilber(I)-chlorids vorhanden sind (Abb. 4).

Analoge Untersuchungen an äquimolaren Gemischen aus Quecksilbermetall und $\text{HgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$ bzw. $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{NH}_2$, allerdings unter Zusatz von Benzol und 14-tägigem Schütteln, wobei das Benzol mehrfach entfernt wurde, führten zu hellgrauen Reaktionsprodukten, die wieder eine positive Kalomelreaktion gaben. Wurden die Addukte $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $\text{HgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$ und $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{NH}_2$ dagegen der gleichen Behandlung ohne Quecksilbermetallzusatz unterworfen, so war keine der angegebenen Reaktionen positiv.

Leider gelang es nicht, auf diesem Wege reinweiße Reaktionsprodukte zu erhalten, die bei vollständig verlaufender Reaktion aus reinem Quecksilber(I)-chlorid bestehen sollten.

Dennoch sollten diese Reaktionen als Stütze für die Richtigkeit des zweiten Reaktionsschrittes des in den Reaktionsschemata [5] und [6] wiedergegebenen Redoxmechanismus angesehen werden können.

4. Deutung der 1610 cm^{-1} -Absorptionsbande in IR-Spektren von Quecksilber(II)-halogenid-Amin-addukten

4.1 Das Verhalten des Kristallwassers in anorganischen Salzen

IR-Spektren von in KBr verpreßten Substanzen weisen häufig im Bereich von $3700\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ eine breite, nicht sehr intensive Absorptionsbande auf. Dieser durch nicht völlig trockenes KBr oder Luftfeuchtigkeit (Verreiben der Substanzen mit KBr an der Luft) verursachte schwache "Wasserbuckel" stört normalerweise nicht, da in dem betreffenden Bereich selten andere Absorptionsbanden auftreten. Die im Bereich um 1600 cm^{-1} liegende Deformationsschwingung des Wassers tritt in der Regel bei KBr-Preßlingen auf Grund ihrer wesentlich geringeren Intensität bezogen auf freies Wasser⁶⁸⁾ bzw. wasserhaltige organische Lösungsmittel⁶⁹⁾ nicht in Erscheinung. Wird aber das Intensitätsverhältnis von Valenz- zu Deformationsschwingung so sehr zugunsten der Deformationsschwingung verschoben, daß sie die intensivere wird, darf man sie nicht mehr vernachlässigen. IR- und ramanspektroskopische Untersuchungen an Kristallwasser enthaltenden anorganischen Salzen zeigen, daß auf Grund der Struktur und der Wasserstoffbrückenbindungen die OH-Deformationsschwingung beträchtlich intensiviert und hypsochrom und die Valenzschwingungen bathochrom verschoben werden können⁷⁰⁻⁷⁶⁾. Als Bezugspunkt dient gasförmiges Wasser⁷⁷⁾, mit dem Kristallwasser am ehesten vergleichbar sein sollte. Am Beispiel des $\text{K}_2[\text{HgCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sollen diese Verhältnisse näher erläutert werden.

Nach C.H.MacGillavry et al.⁶³⁾ und S.W.Zvonkova et al.⁶⁴⁾ ist

das Quecksilberatom im $K_2[HgCl_4] \cdot H_2O$ ähnlich wie im Quecksilber(II)-chlorid derart verzerrt oktaedrisch von sechs Chloratomen umgeben, daß zwei Chloratome einen Abstand von 2.29 Å und die anderen vier von 3.13 Å haben. Das bedeutet, daß auch im $K_2[HgCl_4] \cdot H_2O$ die Baueinheit des $HgCl_2$ erkennbar ist. Die Oktaeder sind so über gemeinsame Kanten verknüpft, daß sie ${}^1[HgCl_{4/2}Cl_2]^{2e}$ -Ketten bilden. Zwischen diesen Ketten sitzen, quasi als Kitt, die Kalium-Ionen und das Kristallwasser. Dabei sind die Wassermoleküle nach A.Weil-Marchand⁷⁰⁾ so angeordnet, daß die beiden Wasserstoffatome Brückenbindungen zu zwei nächstgelegenen, in benachbarten ${}^1[HgCl_{4/2}Cl_2]^{2e}$ -Ketten sitzenden Chloratomen ausbilden.

Auf Grund seiner Berechnungen findet A.Weil-Marchand⁷⁰⁾ für das Kristallwassermolekül einen H-O-H-Bindungswinkel von 94° . Das bedeutet gegenüber dem normalen Bindungswinkel von $104^\circ 28'$ im Wasser eine Winkeldeformation von ca. 10° . Man darf folgern, daß diese starke Winkeldeformation und die ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen die hohe Intensivierung und die hypsochrome Verschiebung der OH-Deformationsschwingung und die gleichzeitige bathochrome Verschiebung der Valenzschwingungen bewirken.

Alle in der Literatur bekannten Ergebnisse über schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Kristallwasser enthaltenen Substanzen konnten und sollten hier nicht erschöpfend diskutiert werden. Es sollte nur angedeutet werden, daß unter bestimmten strukturellen Voraussetzungen die Wasserschwingungen so stark in Erscheinung treten können, daß man ihnen besondere Aufmerksamkeit schenken sollte. Dies trifft vor allem für infrarotspektroskopische Untersuchungen an Substanzen zu, die

sowohl anorganische als auch organische Komponenten enthalten, wie am Beispiel der Quecksilber(II)-halogenid-Amin-addukte noch zu zeigen sein wird.

4.2 IR-spektroskopische Untersuchungen des Kristallwassers in Halogenomercuraten

Wenn man die beim $K_2[HgCl_4] \cdot H_2O$ gefundenen Ergebnisse auf andere Halogenomercurate übertragen darf - in den Strukturen einiger Alkali-Halogenomercurate liegen ähnlich aufgebaute Polyanionen vor⁶⁴⁻⁶⁶) - sollte man erwarten, daß eventuell vorhandenes Wasser ebenfalls im Kristallverband "eingepreßt" ist und sich dadurch ähnlich verhält. Das heißt: die Valenzschwingungen sollten bathochrom und die Deformationsschwingung stark intensiviert und hypsochrom verschoben sein. Deshalb wurden die verschiedensten Halogenomercurate mit mehr oder weniger viel Kristallwasser hergestellt und infrarotspektroskopisch nach der KBr-Preßtechnik im Bereich von $4000-625\text{ cm}^{-1}$ untersucht.

Um den Einfluß des von außen in die KBr-Preßlinge eingeschleppten Wassers kennenzulernen, wurden alle Substanzen so weit wie möglich getrocknet und für die Herstellung der Preßlinge absolut trockenes KBr verwendet. Die Substanzen, die praktisch wasserfrei herstellbar waren und infolgedessen im IR-Spektrum keine Wasserbanden mehr zeigten, wurden nach Zugabe definierter Mengen Wassers bei der Anfertigung der KBr-Preßlinge erneut untersucht.

In Tabelle 1 sind die aus wäßrigen Lösungen erhaltenen Verbindungen zusammengestellt und die Frequenzen der Valenz- und

Tabelle 1: IR-Absorptionen des Kristallwassers in Halogenomercuraten

Halogenomercurat	$\nu_3 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_1 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_2 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Na}_2 [\text{HgCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3580	3530	1610/1600
$(\text{NH}_4)_2 [\text{HgCl}_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$		3520	1605
$\text{Li}_2 [\text{HgCl}_4] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	3600 - 3300		1627/1608
$\text{Na} [\text{HgCl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3585	3525	1615
$\text{K}_2 [\text{HgBr}_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	3580	3520	1610
$(\text{NH}_4)_2 [\text{HgBr}_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	3580 - 3340		1600
$\text{K}_2 [\text{HgJ}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3560	3490	1600
$\text{Na}_2 [\text{HgJ}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3560	3490	1600
$\text{K} [\text{HgJ}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3560	3490	1600

Deformationsschwingungen des Kristallwassers angegeben. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, sind die Frequenzen fast aller Verbindungen annähernd lagekonstant. Die geringfügigen bathochromen Verschiebungen beim Übergang von den Chloro- zu den Jodomercuraten dürfte auf der Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen beim Übergang von $\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{O}$ nach $\text{J} \cdots \text{H}-\text{O}$ beruhen⁷⁸⁾. Während bei den Chloromercuraten teilweise eine schwache Aufspaltung der OH-Deformationsbande zu beobachten ist, zeigen die Bromo- und Jodomercurate diese Aufspaltung

nicht. Erwähnenswert ist noch, daß bei den Ammoniumverbindungen die Valenzschwingungen nicht aufgespalten sind, sondern eine breite sich über ca. 200 Wellenzahlen erstreckende Absorptionsbande geben. Die Deformationsschwingung zeigt ebenfalls keine Aufspaltung.

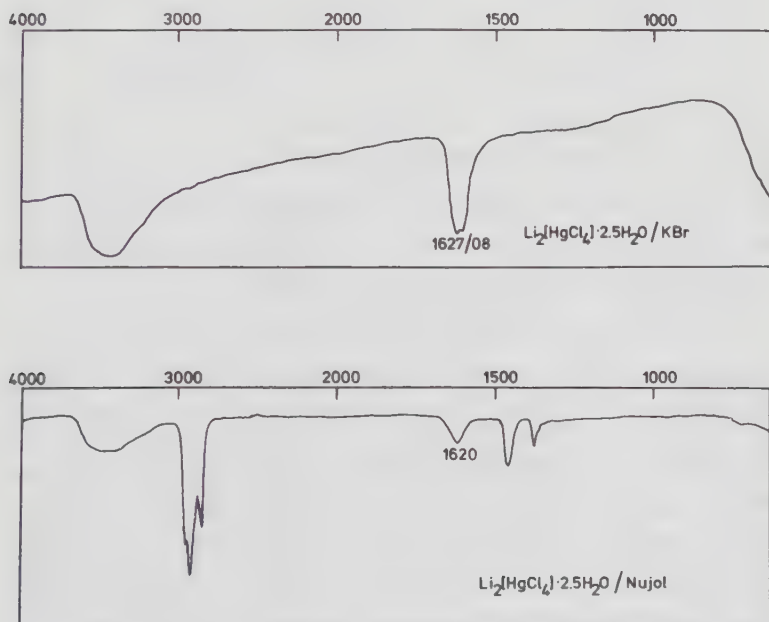


Abb. 5: IR-Spektren von $\text{Li}_2[\text{HgCl}_4] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ in KBr und Nujol

Einer besonderen Diskussion bedarf das $\text{Li}_2[\text{HgCl}_4] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. Auch hier wird im Bereich der Valenzschwingungen nur eine breite nicht aufgespaltene Absorptionsbande gefunden. Sie liegt zwischen 3600 und 3300 cm^{-1} . Dagegen ist die OH-Deformationsschwingung sehr stark aufgespalten. Hinzu kommt eine bei ca.

800 cm^{-1} einsetzende, kontinuierliche starke Absorption. In Nujol tritt weder Aufspaltung der OH-Deformationsschwingung noch die bei ca. 800 cm^{-1} beginnende Absorption auf (Abb.5). Diese Erscheinung kann nur gedeutet werden, wenn beim Verpressen mit KBr teilweiser Halogenaustausch entsprechend folgender Reaktion stattfindet:



Die bei ca. 800 cm^{-1} einsetzende Absorption kann dann als Eigenabsorption des Lithiumchlorids gedeutet werden. Bei den übrigen Chloromercuraten könnte die Aufspaltung der OH-Deformationsbande auf ähnlichen Effekten beruhen.

Waren die Chloromercurate nicht vollständig entwässerbar, so gaben die hygroskopischen Bromomercurate ihr Kristallwasser vollständig ab. Bei den Jodomercuraten gelang die Entwässerung nur teilweise. Alle absolut wasserfreien Halogenomercurate zeigten keine Wasserbanden mehr. Wurde den völlig trockenen Verbindungen ein bzw. zwei Mole Wasser zugewogen, traten die Wasserbanden mit gleicher Intensität wieder auf. Während IR-Spektren üblicher Herstellung des Quecksilber(II)-chlorids bzw. -bromids starke Wasserbanden zeigen, enthalten sie unter den für die Halogenomercurate angegebenen Bedingungen diese Banden nicht.

Abschließend sei noch bemerkt, daß die Intensität der OH-Deformationsschwingung immer größer war als die der Valenzschwingungen.

4.3 Beeinflussung der IR-Spektren von Quecksilber(II)-Stickstoff-verbindungen durch Wasser

Wie die Ausführungen in Kapitel 4.2 gezeigt haben, genügen ein bis zwei Mole Kristallwasser, um in den Spektren der Halogenomercurate deutliche Wasserbanden zu erzeugen. Das sind für einen üblichen KBr-Preßling von ca. 10^{-5} Mol Substanz pro 300 mg KBr ca. 0.2 - 0.4 mg Wasser. Da das Einbettungsmittel KBr recht schwer absolut trocken zu erhalten ist, darf man annehmen, daß in dem üblicherweise für spektroskopische Untersuchungen verwendeten KBr immer soviel Feuchtigkeit vorhanden ist bzw. beim Verreiben der Substanzen mit dem KBr eingeschleppt wird, daß man pro 300 mg KBr-Preßling leicht einige 10^{-5} Mole Wasser erreicht. Solange man Substanzen untersucht, die mit Wasser nicht "reagieren", ist das eingeschleppte Wasser belanglos. Handelt es sich aber um Substanzen, die auf ähnliche Weise wie die Halogenomercurate das Wasser so in ihre Strukturen einbauen können, daß die Wasserbanden stark intensiviert werden, darf man den Wassereffekt bei infrarotspektroskopischen Untersuchungen nicht mehr vernachlässigen.

Mehrfach wurde in dieser Arbeit bereits auf das Auftreten der 1610 cm^{-1} -Absorptionsbande von Quecksilber(II)-chlorid-Aminaddukten hingewiesen. Auch in früheren Arbeiten trat dieses Problem wiederholt auf^{38,40,42-44}). Es scheint, daß gerade Quecksilber(II)-Stickstoff-verbindungen für die Diskussion dieser unerwünschten OH-Deformationsschwingung besonders geeignet sind. So soll an Hand dieser Verbindungsklasse das Auftreten der 1610 cm^{-1} -Absorptionsbande diskutiert und gedeutet werden.

Als Beispiele dienen die Addukte des Quecksilber(II)-chlorids mit Triäthyl- bzw. Di-n-propylamin. Wurden beim Triäthylamin 2.5:1-, 2:1- und 1:1-Addukte erhalten, waren es beim Di-n-propylamin 2:1-, 1:1- und 1:2-Addukte (Kap. 3.2). Ein Vergleich der IR-Spektren dieser Verbindungen zeigt, daß bei den 2:1-Addukten (die Spektren von $2.5\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ und $2\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ sind identisch) die Wasserbanden im Bereich um 3450 cm^{-1} und bei 1610 cm^{-1} sehr intensiv, bei den 1:1-Addukten bereits merklich geschwächt, beim 1:2-Addukt des Di-n-propylamins dagegen kaum noch vorhanden sind (Abb. 6 und 7).

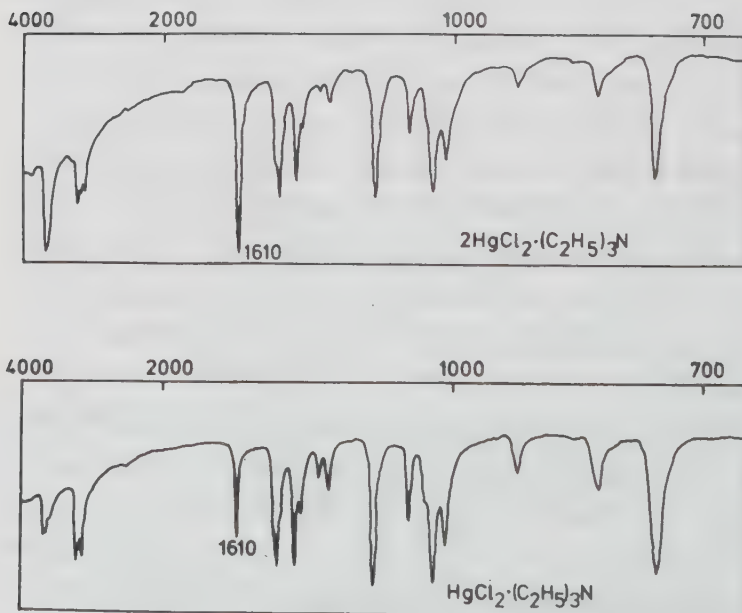


Abb. 6: IR-Spektren der Addukte $2\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$
und $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$

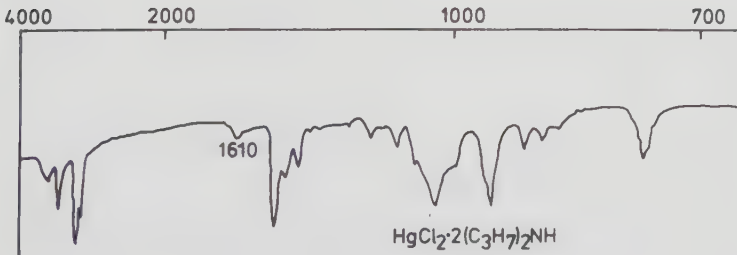
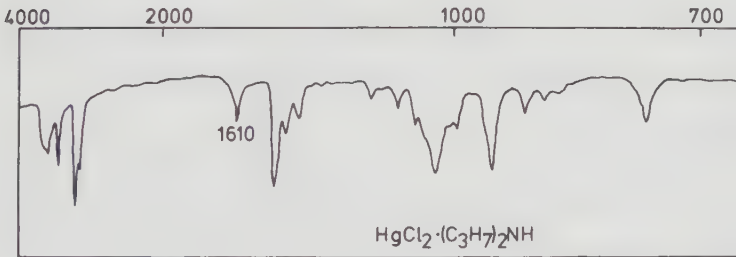
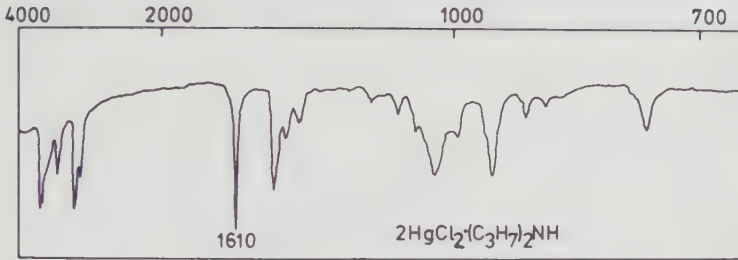


Abb. 7: IR-Spektren der Addukte $2\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$,
 $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ und $\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$

Zur Deutung dieses Effektes kann man die in den Reaktionsschemata [2], [3] und [4] (Kap. 3.42) angegebenen Formulierungen heranziehen. Das für 2:1-Addukte gültige Reaktionsschema [2] zeigt deutlich, daß Chloromercurat-anionen vorliegen müssen. Das im KBr enthaltene Wasser kann bei der Herstellung des Preßlings in den Gitterverband des Chloromercurat-anions eingebaut werden und dadurch die sehr intensiven Wasserbanden hervorrufen. Bei 1:1-Addukten muß man noch mit dem Auftreten von Chloromercurat-anionen rechnen (Reaktionsschema [3]), die Wasserbanden sind mittelstark. Bei den 1:2-Addukten dagegen können kaum mehr Chloromercurat-anionen vorliegen (Reaktionsschema [4]), was sich in einer sehr starken Schwächung der Wasserbanden äußert.

Da in den Quecksilber(II)-halogenid-Amin-addukten mit großer Wahrscheinlichkeit keine idealen Halogenomercurat-polyanionen vorliegen können, darf man unterstellen, daß bei der Herstellung des KBr-Preßlings infolge des hohen Drucks und des großen Bromid-Überschusses ein praktisch vollständiger Halogen-austausch stattfindet. Das würde die große Lagekonstanz und die Nichtaufspaltung der OH-Deformationsbande erklären.

Als Schlußfolgerung dieser Betrachtungen ergibt sich: bei der Anfertigung von IR-Spektren von Quecksilber(II)-Stickstoffverbindungen nach der KBr-Preßtechnik sollte möglichst unter völligem Wasserausschluß gearbeitet werden. Ist dies nicht möglich, muß bei allen Quecksilber(II)-halogenid-Amin-addukten, die Quecksilber(II)-halogenid im Überschuß enthalten, mit dem Auftreten starker Wasserabsorptionsbanden im Bereich um 3450 cm^{-1} und bei 1610 cm^{-1} gerechnet werden. Sind die Amin-komponenten strukturell so beschaffen, daß in den angegebenen

Bereichen keine Absorptionsbanden auftreten können, kann man die Absorption des Wassers vernachlässigen. Enthalten die Amin-komponenten aber C=C- oder C=N-Doppelbindungen, tritt eine große Erschwernis bei der Interpretation der IR-Spektren ein, da diese Gruppierungen im Bereich der OH-Deformations-schwingung absorbieren können.

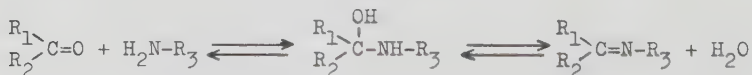
5. Mercurierung von Iminen

5.1 Darstellung und Reaktionen der Imine

5.1.1 Synthesemethoden

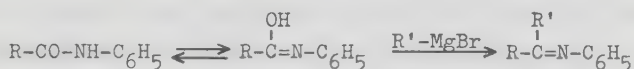
Imine, teilweise auch als Azomethine, Anile oder Schiff'sche Basen bezeichnet, sind Verbindungen der allgemeinen Struktur $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ C=N-R_3 \\ \diagup \\ R_2 \end{matrix}$. R_1 , R_2 und R_3 können sowohl Wasserstoff als auch Alkyl- oder Arylgruppen sein. Entdeckt wurde diese Verbindungs-klasse von H.Schiff⁷⁹⁾, nach dem sie auch heute noch häufig benannt wird.

Die einfach durchführbare und wohl bekannteste Methode der Imindarstellung, die auch im Rahmen dieser Arbeit herangezo-gen wurde, ist die direkte Umsetzung von Aldehyden bzw. Ke-tonen mit primären Aminen.



Nach K.N.Campbell et al.⁸⁰⁾ und R.Tiollais⁸¹⁾ verläuft die Reaktion glatt, wenn man das primäre Amin mit dem Aldehyd bei 0°C vereinigt, anschließend das Reaktionswasser mit festem KOH bindet und danach die abgetrennte organische Phase unter Zusatz von KOH der fraktionierten Destillation unterwirft. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei den Aldehyden recht groß, reagieren Ketone nur relativ langsam. Die Reaktion läßt sich aber durch Erhöhung der Reaktionstemperatur und azeotroper Entfernung des Reaktionswassers bzw. durch Säurekatalyse be-schleunigen. D.G.Norton et al.⁸²⁾ gewannen auf diese Weise eine Vielzahl von Ketimininen. Die erstmalige Umsetzung eines

aromatischen Nitrils mit einer Grignard-Verbindung durch C.Moureaux und G.Mignonac⁸³⁾ führte zu Ketiminen der Konstitution >C=N-H . P.L.Pickard et al.⁸⁴⁻⁸⁶⁾ verfeinerten die Methode und erhielten eine Vielzahl solcher aromatischer und aliphatischer Ketimine. M.Montagne und G.Rousseau⁸⁷⁾ erhielten bei der Einwirkung von Grignard-Verbindungen auf Anilide, die man auch als Hydroxyimine formulieren kann, die entsprechenden Imine.



Dehydrierung von Isobornylanilin mit Schwefel bei höherer Temperatur führt in guter Ausbeute zum Campheranil⁸⁸⁾. Imine reagieren mit Aminen unter Austausch der Aminkomponente⁸⁹⁾. Die Reaktion verläuft dann mit guten Ausbeuten, wenn ein niedrig siedendes Amin durch ein höher siedendes ersetzt werden soll, da das niedriger siedende dann leicht abdestilliert werden kann. Für die große Zahl weiterer Synthesemethoden sei auf die Literatur verwiesen⁹⁰⁾.

5.12. Reaktionen

Frisch hergestellt sind Imine in der Regel klare Flüssigkeiten. Je nach Konstitution sind sie aber mehr oder weniger stabil. Je einfacher der Aufbau, um so unbeständiger sind sie. So ist das einfachste Imin, das Methylenimin $\text{CH}_2\text{=NH}$, in Substanz nicht faßbar. Bei der Reaktion von Formaldehyd mit Ammoniak, bei der es entstehen sollte, bildet sich Urotropin⁹¹⁾. Das aus Acetaldehyd und Ammoniak zu erwartende Äthylidenimin unterliegt der Trimerisierung unter Bildung von 2.4.6-Trimethyl-

1.3.5-Triazin^{92,93)} und liegt erst bei höherer Temperatur und niedrigem Druck monomer vor⁹⁴⁾. Der Ersatz der an der C=N-Doppelbindung befindlichen Wasserstoffatome durch Alkylgruppen führt zu den einigermaßen handhabbaren N-Alkyliden-Alkylaminen. Sie sind aber nur kurze Zeit haltbar und können z.B. leicht Aldolkondensationen eingehen unter Bildung höher molekularer Verbindungen. Aus N-n-Butyliden-n-Butylamin bildet sich so N-2-Äthylhexen-2-yliden-n-Butylamin⁹⁵⁾. Je aromatischer die Substituenten an der >C=N-Gruppierung, um so stabiler sind die Imine, was dazu führen kann, daß bei der Herstellung das Reaktionswasser nicht entfernt werden muß⁷⁹⁾ oder daß sie gegen Wasser resistent sind⁹⁶⁾. Da die Bildung der Imine aus Carbo-nylverbindungen und primären Aminen Gleichgewichtsreaktionen sind, läßt sich an alle Imine rückläufig Wasser addieren. Teilweise muß diese Hydrolysereaktion katalysiert werden⁹⁷⁻⁹⁹⁾. Katalytische Hydrierung der Imine führt in guten Ausbeuten zu sekundären aliphatischen Aminen^{80,100)} und in praktisch quantitativer Ausbeute z.B. zu Benzylanilinen¹⁰¹⁾. Reduktion auf chemischem Wege gelingt mit Natrium in Alkohol^{102,103)} oder Lithiumalanat in inerten Lösungsmitteln¹⁰⁴⁻¹⁰⁶⁾. An die Doppelbindung der Imine lassen sich eine Reihe weiterer Substanzen addieren, wie Verbindungen mit reaktionsfähigem Wasserstoff, z.B. Acetylen¹⁰⁷⁾, Acetessigester¹⁰⁸⁾, Methyläthylketon¹⁰⁹⁾, metallorganische Verbindungen, wie Grignard-Verbindungen^{110,111)}, ferner Mercaptane^{112,113)}, Ketene¹¹⁴⁾, Isocyanate¹¹⁵⁾. Auch den schon erwähnten Aldolkondensationen und Uminierungen gehen Additionsreaktionen voraus. Die Reaktion anorganischer Salze mit aromatischen Iminen führt zu Komplexverbindungen^{96, 116-118)}. Auf diese Weise gelang in Form der Eisen(II)-kom-

plexe die Erstdarstellung einiger 1.2-Diimine¹¹⁹⁾.

Da man Imine als Stickstoffanaloga der Carbonylverbindungen betrachten kann, sollte man bei ihnen eine der Keto-Enol-Tautomerie entsprechende Imin-Enamin-Isomerisierung erwarten, wenn am α -C-Atom noch Wasserstoff vorhanden ist.



Sie wurde auch in vielen Reaktionen beobachtet, bei denen α -Wasserstoffatome beteiligt sind. Hierfür zwei Beispiele: N-Cyclohexyliden-2-Aminobenzaldehyd geht unter Ringschluß über in 1.2.3.4-Tetrahydroacridin¹²⁰⁾. Methylmagnesiumjodid reagiert mit N-iso-Propyliden-Anilin unter Bildung von Methan und Ersatz des α -Wasserstoffatoms durch die -Mg-J-Gruppe¹¹¹⁾. Beide Reaktionen kann man nur aus der Enamin-Form erklären. Bei N-Cyclohexyliden-Cyclohexylamin liegt ein Gemisch von Imin und Enamin vor¹²¹⁾. Kernresonanzmessungen zeigen, daß das Monoimin des Acetylacetons überwiegend als Enamin vorliegt¹²²⁾. Zusammenfassend berichtet R.W.Layer⁹⁰⁾ über Imine.

5.13 IR-Spektren der Imine und der Immoniumsalze

Die C=N-Doppelbindungs-Valenzschwingung kann in einem Bereich von 1690-1480 cm^{-1} absorbieren¹²³⁾. Hierbei muß man prinzipiell zwei Verbindungsklassen unterscheiden:

- 1) offenkettige Systeme und nicht konjugierte Ringsysteme mit einem Absorptionsbereich von 1690-1630 cm^{-1} ,
- 2) konjugierte Ringsysteme mit einem großen Absorptionsbereich von 1660-1480 cm^{-1} .

Bei den offenkettigen Iminen wirkt sich der Substituentenein-

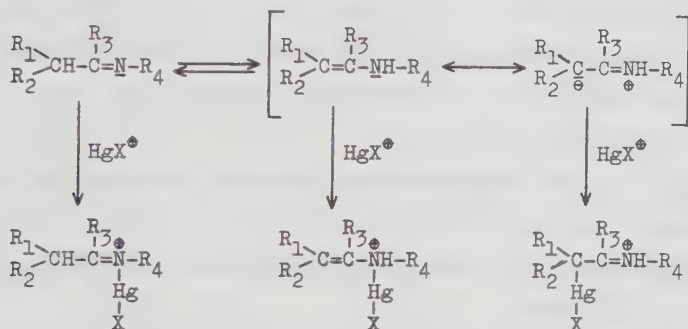
fluß an der C=N-Doppelbindung nur relativ gering aus. So absorbieren reine Alkyl-Imine^{124,125)} bei 1674-1665 cm⁻¹, Aryl-Alkyl-Imine^{125,126)} bei 1650-1638 cm⁻¹ und reine Aryl-Imine^{125,127)} bei 1635-1613 cm⁻¹. Bei Iminen mit der Gruppierung >C=N-H werden Frequenzen im Bereich von 1664-1639 cm⁻¹ angegeben^{128,129)}. Für die hier zu erwartende N-H-Valenzschwingung¹²⁸⁾ liegt die Absorption bei 3250-3225 cm⁻¹. Quarternierung des Stickstoffs, d.h. Überführung der Imin- in die Immoniumfunktion bewirkt hypsochrome Verschiebung der C=N-Doppelbindungsbande um ca. 30-40 Wellenzahlen^{59,130-133)}. Es handelt sich hierbei jeweils um die Immonium-chlorate(VII) bzw. Methyl-Immonium-jodide.

5.2 Reaktionen des Quecksilber(II)-chlorids mit Iminen

5.21 Die Mercurierungsreaktion bei Iminen

Der Reaktionsverlauf bei der Mercurierung gesättigter Amine führt zur Knüpfung einer Hg-N-Bindung (N-Mercurierung). Eventuell vorhandene Wasserstoffatome am Stickstoff können substituiert werden. Bei ungesättigten Aminen kann, wie bei der Mercurierung α - β -ungesättigter Amine (Enamine) gezeigt wurde, auf Grund der Mesomerie der Enamine der Angriff des elektrophilen HgX[®] sowohl am nucleophilen Stickstoff (N-Mercurierung) als auch am Carbeniat-Kohlenstoff (C-Mercurierung) erfolgen^{38,45)}. Imine sollten infolge der größeren Nucleophilie des Stickstoffs unter Bildung von Immoniumverbindungen N-mercuriert werden. Besitzen die Imine an den α -C-Atomen aber noch Wasserstoff, kann sich ein tautomeres Imin-Enamin-Gleichgewicht einstellen^{111,120-122)}. Die Enamine könnten dann sowohl

C- als auch N-mercuriert werden. Das bedeutet, daß man prinzipiell mit drei verschiedenen Reaktionsprodukten rechnen muß, nämlich: N-Mercurio-Immonium-, N-Mercurio-Ammonium- und α-C-Mercurio-Immoniumverbindungen.



5.22 Auswahl und Herstellung der Imine

Um Vergleichsmöglichkeiten mit den Quecksilber(II)-chlorid-Amin-addukten zu bekommen, mußte aus der Vielzahl der bekannten Imine eine Auswahl getroffen werden. Imine mit aromatischen Substituenten schieden von vornherein aus. Die aliphatischen sollten von möglichst kleiner Molekülgröße sein, da bei den Addukten des Quecksilber(II)-chlorids mit aliphatischen Aminen bei zu langer Alkylgruppe der Gewinn an Gitterenergie zur Ausbildung kristalliner Substanzen zu klein war. Daher wurden nur Imine ausgewählt, deren Alkylgruppen nicht mehr als vier C-Atome enthielten. Hinzu kamen noch die entsprechenden N-Alkyliden-Cyclohexylamine, weil sich Addukte aus Quecksilber(II)-chlorid und Dicyclohexylamin als kristallin und stabil erwiesen hatten³⁹⁾.

Das ergab bei den Aldiminen:

- die N-Äthyliden-Amine des n- und iso-Propyl-, tert-Butyl- und Cyclohexylamins,
- die N-n-Propyliden-Amine des iso-Propyl-, tert-Butyl- und Cyclohexylamins,
- die N-n-Butyliden-Amine des Äthyl-, n- und iso-Propyl-, n- und tert-Butyl- und Cyclohexylamins.

Bei den Ketiminen waren es:

- die N-iso-Propyliden-Amine des Äthyl-, n- und iso-Propyl-, n-Butyl- und Cyclohexylamins,
- die N-iso-Butyliden-Amine des Äthyl-, iso-Propyl- und Cyclohexylamins.

Alle Imine wurden durch direkte Umsetzung der Carbonylverbindungen mit den entsprechenden primären Aminen hergestellt.

Für die Darstellung der Aldimine wurde dabei nach der Methode von K.N.Campbell et al.⁸⁰⁾ verfahren, die den Aldehyd bei 0°C langsam zum Amin geben, nach beendeter Reaktion das Reaktionswasser mit festem KOH binden und die organische Phase über KOH fraktioniert destillieren. Die Reaktion verlief in allen Fällen glatt und die erhaltenen Aldimine gingen innerhalb enger Siedegrenzen über. Die Ketimine dagegen wurden bei Raumtemperatur unter Zusatz katalytischer Mengen Säure nach der Methode von D.G.Norton et al.⁸²⁾ hergestellt. Hier mußte nach Zusammenfügen der Reaktionspartner die Einstellung des Bildungsgleichgewichtes abgewartet werden, was nach ca. 24 Stunden der Fall war. Auch hier wurde das Reaktionswasser und die zugesetzte Säure mit KOH gebunden und die organische Phase fraktioniert über KOH destilliert. Bei Einhaltung der gleichen Siedegrenzen lag die Ausbeute im Vergleich zu den Aldiminen

wesentlich niedriger. Alle hergestellten Imine waren klare, farblose Flüssigkeiten, die sich zum Teil bereits kurz nach der Destillation gelb und schließlich braun färbten.

5.23 Herstellung der Quecksilber(II)-chlorid-Imin-addukte

Wegen der Wasserempfindlichkeit und der geringen Beständigkeit der aliphatischen Imine wurden die Mercurierungsreaktionen in absolutem Äther und unmittelbar nach der Destillation der Imine durchgeführt. In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Absaugvorrichtung für die anfallenden Addukte, wurde das Quecksilber(II)-chlorid in Äther gelöst. Dieser vorgelegten Lösung wurde unter Rühren innerhalb weniger Min. bei -20°C die genau eingewogene Iminmenge in ätherischer Lösung zugesetzt. Sofort nach Zugabe des Imins fielen die Addukte aus. Um sie zu homogenisieren, wurde noch 15 Min. kräftig gerührt. Danach wurde der Niederschlag abgesaugt, soweit möglich mit Äther gewaschen und trocken gesaugt. Da die Umsetzungen in den Molverhältnissen 2:1, 1:1 und 1:2 durchgeführt werden sollten, wurde jeweils parallel in drei verschiedenen Apparaturen gearbeitet.

Die erhaltenen weißen Substanzen waren zum Teil feine, lockere Pulver, zum Teil kompakte, verklebende oder gar viskose, fädenziehende Produkte. Die viskosen und duktilen Substanzen wurden nach kurzer Zeit "spröde" und ließen sich zerstoßen. Bei Versuchen, sie zu mörsern, wurden sie unter Gelbfärbung wieder duktil und klebrig. Die Pulver waren zum Teil stabil, zum Teil aber äußerst instabil und zersetzten sich wenige Minuten nach der Darstellung. Deshalb wurde der größte Teil jeder dargestellten Substanz sofort unter Feuchtigkeitsaus-

schluß im Eisschrank bei -20°C und nur eine kleine Probenmenge bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Den Analysenergebnissen zufolge bildeten sich trotz der unterschiedlichen Mengenverhältnisse der eingesetzten Reaktionspartner nur 1:1-Addukte. Allerdings deuten die Analysen darauf hin, daß geringe Mengen der Komponenten, die bei der Umsetzung im Überschuß vorlagen, bei der Bildung der Addukte mitgerissen wurden. Wegen der Empfindlichkeit der Substanzen mußte diese Begleiterscheinung in Kauf genommen werden. Bei der Reaktion von N-n-Butyliden-n-Butylamin mit Quecksilber(II)-chlorid konnte kein Addukt isoliert werden.

5.24 IR-Spektren

Die IR-Spektren der erhaltenen Quecksilber(II)-chlorid-Iminaddukte zeigen die für die C=N-Doppelbindung typische Absorptionsbande im Bereich um 1650 cm^{-1} . Im Vergleich zu den freien aliphatischen Iminen ist sie zwischen 20 und 40 Wellenzahlen bathochrom verschoben (Tabelle 2). Allerdings wird diese Bande bei den Quecksilber(II)-chlorid-Iminaddukten von schwachen Absorptionsbanden bei ca. 3200 cm^{-1} , 3100 cm^{-1} sowie $1720\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ begleitet. Bei den freien Iminen treten ebenfalls schwache Begleitbanden im N-H-Valenzbereich, mit ca. 3300 cm^{-1} aber zu höheren Wellenzahlen verschoben, und bei ca. 1720 cm^{-1} auf (Abb. 8). Teilweise ist bei den Iminen im N-H-Valenzbereich nur eine Bande vorhanden. Da die Substanzen bei Aufnahme der Spektren bereits einige Stunden alt waren, lassen sich diese Begleitbanden unter Berücksichtigung der geringen Stabilität der Imine durch das Vorhandensein rückläufig entstandener geringer Mengen Ausgangskomponenten deuten.

Tabelle 2: IR-Absorptionen von Imin-addukten des Quecksilber(II)-chlorids in cm^{-1}

N-n-Propyliden-tert-Butylamin

	<u>ν-N-H</u>	<u>ν-C=O</u>	<u>ν-C=N</u>
Imin:			1674-1665 ¹²⁵⁾
Addukt:	3200m/3100s	1725s	1644sst

N-n-Propyliden-Cyclohexylamin

	<u>ν-N-H</u>	<u>ν-C=O</u>	<u>ν-C=N</u>
Imin:			1674-1665 ¹²⁵⁾
Addukt:	3200m/3100s	1725s	1652sst

N-n-Butyliden-tert-Butylamin

	<u>ν-N-H</u>	<u>ν-C=O</u>	<u>ν-C=N</u>
Imin:			1674-1665 ¹²⁵⁾
Addukt:	3195m/3105s	1720s	1645sst

N-n-Butyliden-Cyclohexylamin

	<u>ν-N-H</u>	<u>ν-C=O</u>	<u>ν-C=N</u>
Imin:	3320s		1670sst
Addukt:	3195m/3100ss	1720s	1652sst

N-iso-Propyliden-iso-Propylamin

	<u>ν-N-H</u>	<u>ν-C=O</u>	<u>ν-C=N</u>
Imin:	3310m/3190s	1718s	1665sst
Addukt:	3190s/3090s	1705s	1630sst

Tabelle 2: Fortsetzung

N-iso-Propyliden-Cyclohexylamin

	<u>ν-N-H</u>	<u>ν-C=O</u>	<u>ν-C=N</u>
Imin:	3315m/3160ss	1718s	1668sst
Addukt:	3190m/3095m	1700s	1642/29sst

N-iso-Butyliden-Cyclohexylamin

	<u>ν-N-H</u>	<u>ν-C=O</u>	<u>ν-C=N</u>
Imin:	3305s/3190ss	1722s	1665sst
Addukt:	3180m/3090m	1708m	1630sst

Abkürzungen: sst = sehr stark, m = mittel, s = schwach,
ss = sehr schwach, ν = Valenzschwingung

Die Banden im N-H-Valenzbereich könnten dann den freien Aminen¹²³⁾ bzw. Quecksilber(II)-chlorid-Amin-addukten (bathochrome Verschiebung) und die Bande bei 1720-1700 cm⁻¹ der Carbo-nylvalenzschwingung¹²³⁾ zugeordnet werden. Das Auftreten nur einer N-H-Valenzbande bei einigen Iminen muß einer sekundären Amingruppierung zugeschrieben werden. Im Falle vorhandener Imin-Enamin-Tautomerie könnte die Bande leicht erklärt werden. Während B.Witkop¹³⁴⁾ und L.Kahovec¹³⁵⁾ keine Anzeichen für Imin-Enamin-Tautomerie finden, gibt E.D.Bergmann¹²¹⁾ für N-Cyclohexyliden-Cyclohexylamin das Vorliegen eines Imin-Enamin-Gleichgewichtes an. Dabei wird die exocyclische Doppelbindung in den Ring verschoben, es entsteht ein System gerin-

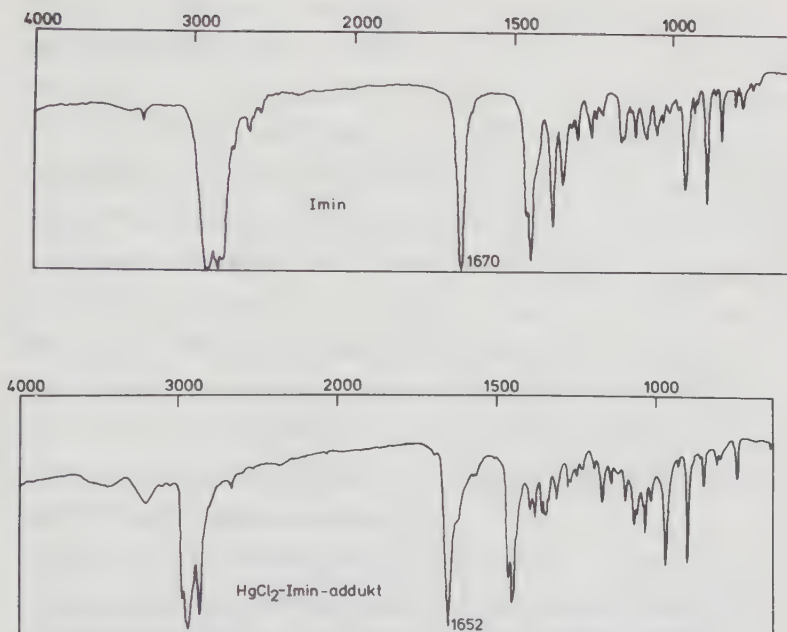


Abb. 8: IR-Spektren des N-n-Butyliden-Cyclohexylamins und des Adduktes mit Quecksilber(II)-chlorid

gerer Spannung. Da bei den Quecksilber(II)-chlorid-Imin-addukten im N-H-Valenzbereich immer zwei Begleitbanden auftreten, darf man annehmen, daß das Auftreten nur einer Bande in freien Iminen durch im Sinne einer Aldolkondensation entstandene Sekundärprodukte⁹⁵⁾ und nicht durch die Imin-Enamin-Tautomerie zu erklären ist.

Eine Stütze dafür, daß bei der Mercurierung die Imin- und nicht die Enaminform vorlag, dürfte die bathochrome Verschiebung der C=N-Valenzschwingung sein. Beim Übergang vom Imin

zur Immoniumverbindung wird infolge der Positivierung des Stickstoffs die Frequenz der Doppelbindung normalerweise hypsochrom verschoben. Wird die Quarternierung aber durch eine stärker elektrophile Gruppe, z.B. $\text{HgX}^\oplus$, bewirkt, kann ein Elektronensog von der C=N-Doppelbindung über den Stickstoff zu dieser Gruppe hin erfolgen, der die Doppelbindung etwas schwächen und aufweiten und damit ihre Frequenz bathochrom verschieben kann. Ähnliche Verhältnisse liegen in dem Addukt aus Quecksilber(II)-chlorid und Acetylaceton¹³⁶⁾ vor, bei dem infolge der Wechselwirkung zwischen den Carbonylgruppen und dem Quecksilber die Lage der C=O-Valenzschwingung von 1727 cm^{-1} im freien Acetylaceton nach 1698 cm^{-1} im Addukt verschoben ist. Die Bildung von Δ -C-Mercurio-Immoniumverbindungen aus der Enaminform sollte gänzlich ausgeschlossen sein, da bei ihnen eine hypsochrome Verschiebung der C=N-Valenzschwingung auftreten sollte^{38,45)}. Eine ebenfalls bathochrome Verschiebung der Doppelbindungsbande sollte man bei Δ - β -ungesättigten N-Mercurio-Alkylammoniumverbindungen erwarten, allerdings sollte der Effekt dann stärker sein. Auf Grund dieser Befunde sollten bei der Mercurierung von Iminen mit Quecksilber(II)-chlorid N-Mercurio-Immoniumverbindungen entstanden sein.

5.25 Über die Beschaffenheit und Beständigkeit der Quecksilber(II)-chlorid-Imin-addukte

Während bei tiefer Temperatur (-20°C) und Feuchtigkeitsausschluß alle dargestellten Quecksilber(II)-chlorid-Imin-addukte über Wochen stabil waren, zeigte bei Raumtemperatur nur das Addukt des N-iso-Propyliden-Cyclohexylamins keine Veränderung. Bei allen Addukten der Aldimine konnte nach einigen Wochen

Quecksilber(I)-chlorid nachgewiesen werden, bei den Ketimin-addukten dagegen nicht. Verantwortlich hierfür dürfte der bei den Aldiminen am α -C-Atom noch vorhandene Wasserstoff sein, der bei den Ketiminen fehlt. Diese als Dehydrierung zu interpretierende Reaktion kann ebenfalls als Stütze für die Bildung von N-Mercurio-Immoniumverbindungen dienen, da bei N-Mercurio-Ammoniumverbindungen auch die Ketimin-addukte der Dehydrierung unterliegen sollten.

Die Beschaffenheit der Addukte hängt stark von den Substituenten der Imine ab. Je länger und stärker verzweigt sie sind, um so schwieriger lassen sich lockere Pulver erhalten. Bei längerer C-Kette und Verzweigung tritt Neigung zum Verkleben und Bildung harziger Produkte ein.

Bei den N-Äthyliden-Amin-addukten wurden nur lockere Pulver erhalten, die beim tert-Butylamin bereits etwas verklumpt waren. Die N-Äthyliden-n- und -iso-Propylamin-addukte waren äußerst reaktionsfähig. Sie zersetzten sich unter starker Erwärmung und Braunfärbung bei Erreichen der Raumtemperatur wenige Minuten nach der Herstellung. Die Addukte des N-Äthylidentert-Butyl- und -Cyclohexylamins zeigten erst nach einigen Stunden bzw. Tagen starke Zersetzung und Braunfärbung.

Die Addukte der N-n-Propyliden-Amine waren alle weiße Pulver, die immer dann verklebten, wenn bei der Darstellung die Iminkomponente im Überschuß vorlag. Beim tert-Butylamin trat bei Erreichen der Raumtemperatur immer Verkleben und nach wenigen Tagen Zersetzung unter Gelbfärbung ein. Das Imin-addukt des Cyclohexylamins war das beständigste.

Die N-n-Butyliden-Amin-addukte waren bei Herstellungstemperatur pulvrig, verklebten aber bereits bei geringer Temperatur-

erhöhung. Nur das des Cyclohexylamins war auch bei Raumtemperatur pulvrig und relativ beständig, während sich das des Äthylamins unter Erwärmen schnell zersetzte.

Die Addukte der N-iso-Propyliden-Amine, die bei tiefer Temperatur pulvrig waren, wurden bei Erreichen der teilweise sehr hohen Raumtemperatur klebrig und harzig. Wieder beim Cyclohexylamin wurde das einzige Quecksilber(II)-chlorid-Iminaddukt gefunden, das keinen Veränderungen unterlag. Obwohl bei den übrigen Ketimin-addukten kein Quecksilber(I)-chlorid festgestellt werden konnte, zersetzten sie sich unter Gelb- und Braunfärbung.

Bei den N-iso-Butyliden-Amin-addukten schließlich wurden die Produkte bereits bei der Darstellungstemperatur harzig. Auch bei ihnen trat nach einiger Zeit Zersetzung unter Gelb- und Braunfärbung auf, ohne daß Dehydrierung nachgewiesen werden konnte. Als einziges war auch hier wieder das Addukt des Cyclohexylamins annähernd beständig. Erst nach Wochen färbte es sich schwach rosa.

Alle Substanzproben wurden in Gegenwart von 2.4-Dinitrophenylhydrazin der Hydrolyse unterworfen. Die erhaltenen 2.4-Dinitrophenylhydrazone wurden nach L.Horner und W.Kirmse⁴⁷⁾ chromatographiert. Während bei den bei -20°C aufbewahrten Proben praktisch quantitativ die 2.4-Dinitrophenylhydrazone erhalten wurden, waren die Ausbeuten bei den bei Raumtemperatur aufbewahrten Proben teilweise sehr gering. Bei den äußerst reaktionsfähigen N-Äthyliden-Amin-addukten wurden nach der Zersetzung nur noch sehr geringe Mengen 2.4-Dinitrophenylhydrazon gefunden. Hieraus geht hervor, daß bei der Zersetzung, wie zu erwarten war, die C=N-Doppelbindung stark in Mitlei-

denschaft gezogen wurde. Teilweise wurden zusätzlich zu den eingesetzten Carbonylverbindungen 2.4-Dinitrophenylhydrazone gefunden, die Carbonylverbindungen mit längerer C-Kette entsprechen müssen. Das kann nur so gedeutet werden, daß die Imine bei der Hydrolyse der Addukte oder in den Addukten selbst Kondensationsreaktionen unterlagen, die zu langkettigen Verbindungen mit einer C=N-Doppelbindung geführt haben müssen.

6. Versuche zur Bestimmung der Elementarzelle des Adduktes



Von den bekannten Quecksilber(II)-Amin-addukten wurde bisher noch keine Strukturbestimmung durchgeführt. Der Grund dafür dürfte sein, daß diese Verbindungen einerseits nicht oder nur sehr schwierig in gut kristalliner Form darstellbar und andererseits die Pulveraufnahmen sehr linienreich und unübersichtlich sind. Daher bot sich an, an dem gut kristallisierenden Addukt $\text{HgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$, das von M.Olivier⁴²⁾ beschrieben wurde, eine Strukturbestimmung durchzuführen. M.Olivier gibt bereits eine monokline Elementarzelle folgender Abmessungen an:

$$a = 15.05 \text{ \AA} ; \quad b = 5.81 \text{ \AA} ; \quad c = 5.72 \text{ \AA} ; \quad \beta = 97^\circ.$$

Die Nacharbeit seiner Versuche ergab, daß die Kristalle, die man bei Erhitzen des Diamin-adduktes $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{NH}_2$ in Benzol über mehrere Tage erhält, so dünne und leicht zerbrechliche Blättchen waren, daß sie für Einkristallaufnahmen nicht verwendet werden konnten. Nach Verreiben dieser Kristalle wurden Guinier-Aufnahmen mit zum Teil sehr breiten und etwas diffusen Linien gefunden.

Deshalb wurde für die Guinier-Aufnahmen ein Präparat verwendet, das durch thermische Zersetzung des Diamin-adduktes $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{NH}_2$ in Methylamin-Atmosphäre bei Normaldruck und 100-120°C erhalten wurde. Es hatte die Zusammensetzung $\text{HgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$. Ohne weitere Behandlung ergab dieses Präparat eine sehr linienreiche Guinier-Aufnahme, in der praktisch alle Reflexe scharf waren. Nach Verreiben dieser Substanz trat wieder Verbreiterung der Linien ein. Erhitzen des durch

thermische Zersetzung erhaltenen mikrokristallinen Präparates in einer ca. 15 cm langen evakuierten Ampulle auf 100°C ergab nach 7 Tagen ein gut kristallines Präparat, das ebenfalls die Zusammensetzung $\text{HgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$ hatte. Leider waren die Kristalle so stark verzwillingt, daß keine Einkristalle gefunden werden konnten. Die an einem Zwillingskristall dennoch versuchte Strukturbestimmung war ohne Erfolg, da die durch die Zwillingsbildung noch verstärkte Absorption zu schlechten Intensitäten führte, als daß eine Strukturbestimmung hätte erfolgreich sein können.

Deshalb kann hier nur die Bestimmung der Elementarzelle angegeben werden. Mit den von M.Olivier⁴²⁾ angegebenen Werten ließ sich die Guinier-Aufnahme nicht einwandfrei indizieren. An Hand von Weißenberg-Aufnahmen wurde daher eine andere Aufstellung gewählt, die eine Indizierung der Guinier-Aufnahme zuläßt und nach Ausgleichsrechnung die monokline Elementarzelle folgender Abmessungen ergibt:

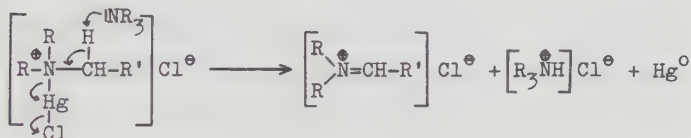
$$a = 7.81_4 \text{ \AA} ; \quad b = 5.84_8 \text{ \AA} ; \quad c = 5.91_2 \text{ \AA} ; \quad \beta = 105^\circ.$$

7. Zusammenfassung

1. In ätherischen Lösungen führt die Umsetzung von Quecksilber(II)-chlorid mit Triäthylamin in verschiedenen Molverhältnissen zu drei Quecksilber(II)-chlorid-Triäthylaminaddukten. Beim Molverhältnis Quecksilber(II)-chlorid zu Triäthylamin wie 5:1 entsteht das Addukt $2.5\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, das Molverhältnis 2:1 ergibt $2\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$. Damit konnte die Streitfrage, ob die Verbindung die Zusammensetzung $2.5\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ oder $2\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ aufweist, geklärt werden.
Die Reaktionen in den Molverhältnissen 1:1, 1:2 und 1:5 führten jeweils zur erstmaligen Darstellung des 1:1-Adduktes $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$.
2. Die Umsetzung des Quecksilber(II)-chlorids mit Di-n-propylamin ergibt ebenfalls drei verschiedene Addukte. Während bei der Reaktion in den Molverhältnissen Quecksilber(II)-chlorid zu Di-n-propylamin wie 5:1 bzw. 1:5 die Addukte $2\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ bzw. $\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ erstmalig dargestellt werden konnten, wurde bei den Molverhältnissen 2:1, 1:1 und 1:2 stets das schon bekannte 1:1-Addukt $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ erhalten.
3. Die Existenz von Verbindungen zwischen Quecksilber(II)-chlorid und Tri-n-butyl-, Di-n- bzw. Tri-n-amyamin konnte nur auf indirektem Wege über die Redoxprodukte nachgewiesen werden.
4. Bei -20°C sind alle Addukte stabil. Bei einem Quecksilber-Stickstoff-verhältnis von $\text{Hg:N} > 1$ findet auch bei Tempe-

raturen bis $+20^{\circ}\text{C}$ keine Zersetzung statt, bei $\text{Hg:N} \leq 1$ sind sie instabil. Ferner nimmt die Stabilität mit länger werdender C-Kette und bei Übergang von sekundären zu tertiären Aminen ab.

5. Die Redoxreaktion bei den Quecksilber(II)-chlorid-Aminaddukten dürfte nach folgendem Mechanismus, formuliert für ein 1:1-Addukt, ablaufen:

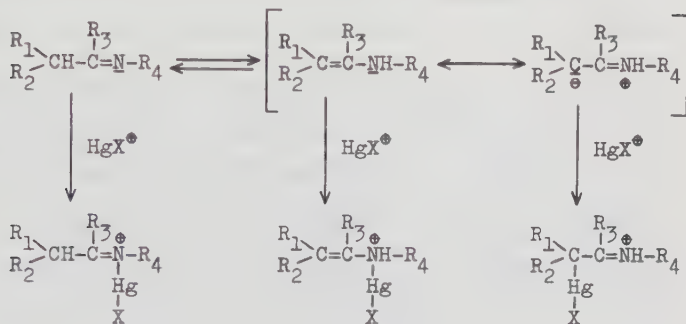


6. Das 1:1-Addukt des Di-n-propylamins existiert in einer gewissen Phasenbreite der Zusammensetzung. Daher wird bei der Fällung aus einer Lösung, die Amin im Überschuß enthält, ein Addukt gebildet, das infolge der Begünstigung des Redoxmechanismus weniger stabil ist.
7. Bei wasserhaltigen Halogenomercuraten treten in den IR-Spektren die Absorptionsbanden des Wassers verstärkt auf. Bei allen Quecksilber(II)-halogenid-Aminaddukten mit einem Quecksilber-Stickstoff-verhältnis von $\text{Hg:N} > 1$ können beim Verpressen mit KBr Bromomercurate entstehen. Deshalb muß bei der Anfertigung von IR-Spektren dieser Verbindungen nach der KBr-Methode unter strengstem Wasser-

ausschluß gearbeitet oder das Auftreten sehr intensiver Absorptionsbanden bei 1610 cm^{-1} berücksichtigt werden.

8. Die Mercurierung einfacher aliphatischer Aldimine und Ketimine in den Molverhältnissen 2:1, 1:1 und 1:2 mit Quecksilber(II)-chlorid in ätherischen Lösungen führte bei tiefen Temperaturen stets zu Quecksilber(II)-chlorid-Iminaddukten, die der allgemeinen Zusammensetzung $\text{HgCl}_2 \cdot \text{Imin}$ entsprachen. In Abhängigkeit von der Kettenlänge der Substituenten an der Iminfunktion bildeten sich lockere Pulver oder verklebende, harzige Produkte. Je kürzer und weniger verzweigt die Substituenten waren, um so leichter wurden pulvrige Präparate erhalten.
9. Bei -20°C und Feuchtigkeitsausschluß sind alle Quecksilber(II)-chlorid-Imin-Addukte längere Zeit beständig. Bis 25°C dagegen erwies sich nur das Addukt aus Quecksilber(II)-chlorid und N-iso-Propyliden-Cyclohexylamin als beständig. Bei den Aldimin-addukten konnte infolge des Auftretens von Quecksilber(I)-chlorid auf Dehydrierung geschlossen werden, während in den Ketimin-addukten trotz starker äußerer Veränderungen kein Quecksilber(I)-chlorid nachgewiesen werden konnte. Die N-Äthyliden-n- bzw. -iso-Propylamin-addukte waren so reaktionsfähig, daß sie sich sofort nach der Isolierung in stark exothermer Reaktion zersetzten. Die N-Alkyliden-Cyclohexylamin-addukte waren in allen Fällen die stabilsten.
10. Unter Berücksichtigung der Imin-Enamin-Tautomerie muß bei der Mercurierung von Iminen mit drei Reaktionsprodukten

gerechnet werden, nämlich N-Mercurio-Immonium-, N-Mercurio-Ammonium- und α -C-Mercurio-Immoniumverbindungen.



In den IR-Spektren wird die C=N-Valenzschwingung im Vergleich zu den freien Iminen zwischen 20 und 40 Wellenzahlen bathochrom verschoben. Auf Grund dieser Verschiebung sollten mit hoher Wahrscheinlichkeit N-Mercurio-Immoniumverbindungen entstanden sein. Bestätigt wird dieser Befund durch die bei den Aldimin-addukten auftretende Redoxreaktion, die bei den Ketimin-addukten nicht nachgewiesen werden konnte.

11. Röntgenographische Untersuchungen an der Verbindung $HgCl_2 \cdot CH_3NH_2$ ergaben nach Indizierung der Pulveraufnahme und Ausgleichsrechnung die monokline Elementarzelle zu

$$a = 7.81_4 \text{ \AA} ; \quad b = 5.84_8 \text{ \AA} ; \quad c = 5.91_2 \text{ \AA} ; \quad \beta = 105^\circ.$$

8. Experimenteller Teil

8.1 Vorbehandlung der Ausgangssubstanzen und des Lösungsmittels

Die für die Darstellung der Quecksilber(II)-chlorid-Amin-addukte verwendeten Amine wurden nach Destillation über KOH zwei Tage in Gegenwart von Calciumhydrid am Rückfluß erhitzt und anschließend über eine Kolonne destilliert. Die in die Imin-Synthesen eingesetzten primären Amine bzw. Aldehyde und Ketone wurden nur einer fraktionierten Destillation unterworfen. Chromatographische Adsorption an basischem Aluminiumoxid erlaubte sowohl die Entfernung der Peroxide als auch eines Teils des Wassers aus dem mit Calciumchlorid vorgetrockneten Äther. Für einige Versuche reichte die weitere Trocknung durch Einpressen von Natrium völlig aus. Mußten auch die letzten Spuren Feuchtigkeit entfernt werden, wurde der Äther über Natrium ständig am Rückfluß erwärmt und direkt in das Reaktionsgefäß destilliert. Die vollständige Absolutierung wurde durch Benzophenon angezeigt. Die Schliffe der Ätherdestillationsapparatur wurden mit Polyäthylenfolien gedichtet, da selbst Silicofett bei dauernd betriebener Apparatur allmählich vom Äther weggelöst wurde.

8.2 Analysenmethoden und Meßverfahren

1. Quecksilberbestimmung

a) Bei den Amin-addukten wurde das Quecksilber als Sulfid bestimmt. Dazu wurden ca. 180-200 mg Substanz mit 10 ml konz. Salpetersäure aufgeschlossen und das Quecksilber(II) in ammo-

niakalischem, gepuffertem Medium mit Thioacetamid als Quecksilbersulfid gefällt. Der Niederschlag wurde über Nacht bei ca. 70-80°C getempert, anschließend abgesaugt und bei 108-110°C getrocknet. Im allgemeinen lagen die erhaltenen Werte etwas zu hoch.

b) Bei den Halogenomercuraten wurde auf Grund der guten Löslichkeit dieser Verbindungen in Wasser die Quecksilberbestimmung mit Phenyl-trimethyl-ammonium-jodid (= PhNMe_3J) gravimetrisch durchgeführt¹³⁷⁾. Als Reagenz diente eine Lösung von 60 g KJ und 25 g PhNMe_3J in 1 Ltr. Wasser, als Puffer eine Lösung von 150 g Na-citrat und 200 g Na-acetat in 1 Ltr. Wasser. Waschflüssigkeit I bestand aus 1 Teil Reagenz und 4 Teilen Wasser, Waschflüssigkeit II aus 1 Ltr. Toluol und 25 ml Äthanol. Die 40-50 mg Quecksilber enthaltende Substanzprobe wurde in 35 ml Wasser gelöst und mit 15 ml Pufferlösung versetzt. Mittels Ammoniak und Schwefelsäure wurde der p_H -Wert auf 4.3-4.7 eingestellt. Nach Zugabe von 35 g Eis und 30 ml Reagenz fiel ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit 10 ml Waschflüssigkeit I und anschließend mit 30 ml Waschflüssigkeit II gewaschen wurde. Bei 100°C wurde 30 Min. getrocknet. Der Umrechnungsfaktor für das Quecksilber betrug 0.2045.

c) Die Quecksilberbestimmung der Imin-addukte wurde titrimetrisch mit Komplexon-III-Lösung durchgeführt. Dazu wurden ca. 200 mg Substanz in ein Kölbchen eingewogen, zunächst mit 5 ml konz. Salpetersäure bis zur Bildung brauner Dämpfe und anschließend nach Zugabe von 1 ml konz. Salzsäure solange am Rückfluß erhitzt, bis die Lösung farblos war. Nach Überführen der Lösung in einen 250 ml Meßkolben wurden jeweils 100 ml mit 10%iger Natronlauge auf einen p_H -Wert von 5-6 eingestellt und

mit überschüssiger 0.02 m Komplexon-III-lösung versetzt. Hierzu wurden 1 ml konz. Ammoniak und eine Indikator-Puffertablette (Fa. Merck) gegeben. Nach ca. 5 Min. wurde das überschüssige Komplexon-III mit 0.02 m Zinksulfat-lösung zurücktitriert. Die so erhaltenen Werte wurden nach Zugabe von 1-2 g Kaliumjodid durch Bestimmung des freigesetzten Komplexon-III überprüft. Alle Werte lagen etwas zu niedrig.

2. Chloridbestimmung

Die Substanzen wurden nach der Methode von B. Wurzschnitt¹³⁸⁾ mit Natriumperoxid in einer Nickelbombe aufgeschlossen. Als Zündgemisch dienten Natriumperoxid und Äthylenglykol. Der erhaltene Schmelzkuchen wurde mit Wasser ausgelaugt, das Wasserstoffperoxid verkocht und die Lösung in der Kälte mit 2.5 ml 10%iger Natriumsulfit-lösung versetzt, um eventuell entstandenes Chlorat(V) zu reduzieren. Zur Vertreibung des überschüssigen Sulfits wurde mit 25 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure angesäuert, gelinde erwärmt und nach Erkalten die gesamte Lösung in einen 250 ml Meßkolben überführt. Anschließend wurde durch ein trockenes Faltenfilter filtriert, wobei die ersten 50-60 ml verworfen wurden, und von dem Filtrat jeweils 50 ml-Proben mit 0.02 n Silbernitrat-lösung titriert. Die Endpunktbestimmung wurde mit dem Metrohm-Potentiographen E336 in Differentialschaltung durchgeführt. Bei den Imin-addukten wurde das Quecksilber(II) beim Aufschluß nicht quantitativ reduziert. Deshalb wurde als Reduktionsmittel an Stelle des Natriumsulfits Devardas Legierung verwendet, die neben Chlorat(V) auch eventuell vorhandenes Quecksilber(II) reduzierte. Im übrigen wurde wie oben verfahren.

3. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden nach der bekannten Verbrennungsmethode im Halbmikromaßstab bestimmt. Das Ende des Verbrennungsrohres war mit Silber- und Goldschwamm gefüllt, um eventuell mitgerissenes Quecksilbermetall zu binden.

4. Stickstoffgehalte wurden nach Dumas ermittelt.

5. Identifizierung der Carbonylverbindungen

Nach Hydrolyse der Imine bzw. Immoniumverbindungen wurden die Carbonylverbindungen als 2.4-Dinitrophenylhydrazone¹³⁹⁾ gefällt und auf papierchromatographischem Wege an Hand von Testsubstanzen nach L.Horner und W.Kirmse⁴⁷⁾ identifiziert.

6. IR-Spektren konnten an KBr-Preßlingen und kapillaren Filmen mit den Geräten Infracord und 257 von Perkin-Elmer aufgenommen werden.

7. Röntgendiagramme wurden mit der Debye-Scherrer-Kamera, Guinier-de Wolff-II-Kamera (Fa. Nonius Delft) und dem Zählrohrgoniometer angefertigt. Als Strahlungsquelle diente das Gerät "Kristalloflex 4" (Fa. Siemens).

8.3 Mercurierung der Amine

8.3.1 Diäthylamin

$\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$. Zu 6.8 g (25 mmol) HgCl_2 in 230 ml Äther wurde innerhalb von 15 Min. bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.37 g (5 mmol) Diäthylamin in 30 ml Äther gegeben und

Frau W.Mischung geb. Doll danke ich für die sorgfältige Durchführung der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffanalysen.

30 Min. gerührt. Der Niederschlag wurde mehrfach mit Äther gewaschen, abgesaugt und getrocknet. In gleicher Weise wurden je 2.72 g (10 mMol) HgCl_2 mit Lösungen von 0.37 g (5 mMol), 0.74 g (10 mMol), 1.48 g (20 mMol) bzw. 3.60 g (50 mMol) Diäthylamin umgesetzt.

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$		Hg %	Cl %	C %	H %	N %
(344.6)	ber.	58.20	20.57	13.95	3.22	4.06
	gef.	58.04	20.25	14.15	3.34	4.24

8.32 Triäthylamin

1. $2.5\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$. Zu 6.8 g (25 mMol) HgCl_2 in 230 ml Äther wurde bei -78°C innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 0.51 g (5 mMol) Triäthylamin in 30 ml Äther gegeben und 30 Min. gerührt. Der Niederschlag wurde nach Erwärmen auf Raumtemperatur abgesaugt, kurz mit Äther gewaschen und getrocknet.

$2.5\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$		Hg %	Cl %	C %	H %	N %
(779.9)	ber.	64.30	22.73	9.24	1.93	1.80
	gef.	64.68	22.96	9.45	2.10	1.84

2. $2\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$. In gleicher Weise wurde 2.72 g (10 mMol) HgCl_2 mit einer Lösung von 0.51 g (5 mMol) Triäthylamin in Äther umgesetzt.

$2\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$		Hg %	Cl %	C %	H %	N %
(644.2)	ber.	62.29	22.02	11.19	2.35	2.17
	gef.	62.56	21.95	10.94	2.18	2.16

3. $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$. In gleicher Weise wurden je 2.72 g (10 mMol) HgCl_2 mit 1.01 g (10 mMol), 2.02 g (20 mMol) bzw. 5.05 g (50 mMol) Triäthylamin umgesetzt.

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$		Hg %	Cl %	C %	H %	N %
(372.6)	ber.	53.82	19.03	19.33	4.06	3.76
	gef.	54.26	19.18	19.02	3.66	3.59

8.33 Di-n-propylamin

1. $2\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$. Zu 6.8 g (25 mMol) HgCl_2 in 230 ml Äther wurde bei -78°C innerhalb 15 Min. eine Lösung von 0.51 g (5 mMol) Di-n-propylamin in 30 ml Äther gegeben und 30 Min. gerührt. Der Niederschlag wurde nach Erwärmen auf Raumtemperatur abgesaugt, kurz mit Äther gewaschen und getrocknet.

$2\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$		Hg %	Cl %	C %	H %	N %
(644.2)	ber.	62.29	22.02	11.19	2.35	2.17
	gef.	61.73	21.84	11.45	2.66	2.34

2. $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$. In gleicher Weise wurden je 2.72 g (10 mMol) HgCl_2 mit 0.51 g (5 mMol), 1.01 g (10 mMol) bzw. 2.02 g (20 mMol) Di-n-propylamin umgesetzt.

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$		Hg %	Cl %	C %	H %
(372.6)	ber.	53.82	19.03	19.33	4.06
Hg:N = 2:1	gef.	54.47	19.36	19.08	4.14
1:1	gef.	54.12	19.14		
1:2	gef.	53.16	18.71	19.97	4.43

3. $\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$. In gleicher Weise wurden 2.72 g (10 mMol) HgCl_2 mit 5.05 g (50 mMol) Di-n-propylamin umgesetzt.

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_2$		<u>Hg %</u>	<u>Cl %</u>	<u>C %</u>	<u>H %</u>	<u>N %</u>
(473.9)	ber.	42.34	14.96	30.41	6.38	5.91
	gef.	42.87	15.20	29.81	6.42	5.74

4. $\text{HgCl}_2 \cdot 1.5(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$. Zu 2.72 g (10 mMol) HgCl_2 in 110 ml Äther wurde bei Raumtemperatur innerhalb 15 Min. eine Lösung von 5.05 g (50 mMol) Di-n-propylamin in 30 ml Äther gegeben und 30 Min. gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, kurz mit Äther gewaschen und getrocknet.

$2\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{N}_3$		<u>Hg %</u>	<u>Cl %</u>	<u>C %</u>	<u>H %</u>	<u>N %</u>
(846.5)	ber.	47.40	16.75	25.53	5.36	4.96
	gef.	47.97	16.48	25.44	5.09	4.50

8.34 Tri-n-propylamin

$\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$. Zu 6.8 g (25 mMol) HgCl_2 in 230 ml Äther wurde bei -78°C innerhalb 2 Min. eine Lösung von 0.71 g (5 mMol) Tri-n-propylamin in 15 ml Äther gegeben und 10 Min. gerührt. Der Niederschlag wurde, ohne zu waschen, bei tiefer Temperatur abgesaugt und mit Stickstoff trocken geblasen. Als Reaktionsgefäß diente ein Schlenkrohr mit Fritte und Kühlmantel. Der Äther wurde über Natrium am Rückfluß erwärmt und direkt in das vorher ausgeheizte und mit Stickstoff gespülte Reaktionsgefäß destilliert. Um jede Spur Feuchtigkeit auszuschließen, wurde die Reaktion unter trockenem Stickstoff durchgeführt. In gleicher Weise wurden je 2.72 g (10 mMol) HgCl_2 mit 0.71 g (5 mMol),

1.42 g (10 mMol), 2.84 g (20 mMol) bzw. 7.10 g (50 mMol) Tri-n-propylamin umgesetzt. Die erhaltenen Substanzen waren lockere, weiße Pulver. Die geringsten Feuchtigkeitsspuren aber führten zu klebrigen, zähen Produkten. Bei der Reaktion im Molverhältnis Hg:N = 1:5 konnte kein Reaktionsprodukt isoliert werden.

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}$		<u>Hg %</u>	<u>Cl %</u>	<u>C %</u>	<u>H %</u>	<u>N %</u>
(414.8)	ber.	48.39	17.10	26.07	5.06	3.38
	gef.	48.85	17.55	25.68	4.73	3.43

8.35 Di-n-butylamin

$\text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$. 6.8 g (25 mMol) HgCl_2 wurden mit 0.65 g (5 mMol) Di-n-butylamin wie in Kap. 8.34 umgesetzt. Der pulvrige Niederschlag zerfloß unter Freisetzen von Äther bei 0 - 5°C. Nach Abziehen des Äthers im Vakuum hinterblieb ein zähes, glasiges Produkt. In gleicher Weise reagierten je 2.72 g (10 mMol) HgCl_2 mit 0.65 g (5 mMol) bzw. 1.30 g (10 mMol) Di-n-butylamin. Bei den Reaktionen von je 2.72 g (10 mMol) HgCl_2 mit 2.6 g (20 mMol) bzw. 6.5 g (50 mMol) Di-n-butylamin konnte kein Reaktionsprodukt isoliert werden.

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$		<u>Hg %</u>	<u>Cl %</u>
(400.7)	ber.	50.06	17.69
	gef.	49.79	17.45

8.36 Tri-n-butylamin

Die Umsetzungen des Quecksilber(II)-chlorids mit Tri-n-butylamin in den verschiedenen Molverhältnissen in der in Kap. 8.34

angegebenen Weise führten zu keiner faßbaren Substanz.

Zu je 1 g HgCl_2 in 50 ml Äther wurden bei Raumtemperatur 0.14 g, 0.34 g, 0.68 g, 1.36 g bzw. 3.4 g Tri-n-butylamin gegeben. In allen Fällen schied sich nach wenigen Min. ein Niederschlag ab, der bei Aminüberschuß gelb gefärbt war; die Reaktion auf Quecksilber(I) war positiv. Der Äther wurde im Vakuum abgezogen und die verbleibenden Rückstände mit einer Mischung aus 0.5 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin, 5 ml konz. H_2SO_4 , 3.5 ml H_2O und 10 - 20 ml Methanol behandelt. Nach ca. 30 Min. wurde filtriert und die Filtrate in der Siedehitze bis zur ersten Trübung mit Wasser versetzt. Aus den erhaltenen Lösungen kristallisierte das 2.4-Dinitrophenylhydrazon des n-Butyraldehyds aus.

8.37 Di-n-amylamin

Bei den Reaktionen des Quecksilber(II)-chlorids mit Di-n-amylamin konnte ebenfalls kein Reaktionsprodukt gefaßt werden. Zu je 1 g HgCl_2 in 50 ml Äther wurden bei Raumtemperatur 0.12 g, 0.29 g, 0.58 g, 1.15 g bzw. 2.86 g Di-n-amylamin gegeben. Nach 24 Stunden wurde wie in Kap. 8.36 aufgearbeitet. In allen Fällen wurde das 2.4-Dinitrophenylhydrazon des n-Valeraldehyds chromatographisch nachgewiesen.

8.38 Tri-n-amylamin

Auch die Reaktionen des Quecksilber(II)-chlorids mit Tri-n-amylamin führten zu keiner faßbaren Substanz.

Zu je 1 g HgCl_2 in 50 ml Äther wurden bei Raumtemperatur 0.17 g, 0.42 g, 0.84 g, 1.68 g bzw. 4.2 g Tri-n-amylamin gege-

ben. Nach 30 Min. wurde wie in Kap. 8.36 aufgearbeitet. In allen Fällen wurde das 2.4-Dinitrophenylhydrazon als das des n-Valeraldehyds identifiziert.

8.4 Herstellung der Halogenomercurate

Die Ausgangssubstanzen wurden in Wasser gelöst und die Mercurate kristallisierten im Exsikkator über Phosphor(V)-oxid bei Raumtemperatur aus. Die Kristalle wurden abgesaugt und nochmals bei Raumtemperatur über Phosphor(V)-oxid getrocknet.

1. $\text{Na}_2[\text{HgCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisierte aus einer Lösung von 2.33 g (40 mMol) NaCl und 2.72 g (10 mMol) HgCl_2 in 7 ml Wasser in Form kleiner weißer Nadeln neben NaCl aus und wurde von diesem mechanisch getrennt.

$\text{Na}_2\text{HgCl}_4\text{H}_2\text{O}$		<u>Hg %</u>	<u>Cl %</u>
(406.4)	ber.	49.3	35.0
	gef.	49.3	34.9

2. $\text{Na}[\text{HgCl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde aus einer Lösung von 0.58 g (10 mMol) NaCl und 2.72 g (10 mMol) HgCl_2 in 5 ml Wasser erhalten. Es waren lange weiße Nadeln.

$\text{NaHgCl}_3\text{H}_2\text{O}$		<u>Hg %</u>	<u>Cl %</u>
(348.0)	ber.	57.8	30.7
	gef.	58.0	31.0

3. $\text{Li}_2[\text{HgCl}_4] \cdot \text{ca.}2.5\text{H}_2\text{O}$. Aus Lösungen, die LiCl und HgCl_2 in den Molverhältnissen 4:1, 3:1 bzw. 2:1 entsprechend 0.85 g (20 mMol) LiCl und 1.36 g (5 mMol) HgCl_2 in 10 ml Wasser,

1.28 g (30 mMol) LiCl und 2.72 g (10 mMol) HgCl_2 in 10 ml Wasser bzw. 0.85 g (20 mMol) LiCl und 2.72 g (10 mMol) HgCl_2 in 10 ml Wasser enthielten, wurden hygroskopische Nadeln erhalten, die annähernd ein Hg:Cl-Verhältnis von 1:4 aufwiesen. Die relativ starke Analysenabweichung dürfte auf dem schwankenden Wassergehalt beruhen.

$\text{Li}_2\text{HgCl}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$		<u>Hg %</u>	<u>Cl %</u>
(400.3)	ber.	50.0	35.4
	gef.	52.4	35.7

4. $(\text{NH}_4)_2[\text{HgCl}_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ wurde aus einer Lösung von 1.05 g (20 mMol) NH_4Cl und 2.72 g (10 mMol) HgCl_2 in 10 ml Wasser erhalten.

$\text{HgCl}_4\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$		<u>Hg %</u>	<u>Cl %</u>
(405.5)	ber.	49.5	35.1
	gef.	50.0	35.7

5. $\text{K}_2[\text{HgBr}_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Das sehr hygroskopische Präparat kristallisierte aus Lösungen aus, die die Ausgangssubstanzen KBr und HgBr_2 in stöchiometrischen Mengen enthielten.

K_2HgBr_4		<u>Hg %</u>	<u>Br %</u>
(598.4)	ber.	33.6	53.4
	gef.	33.2	53.4

6. $(\text{NH}_4)_2[\text{HgBr}_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Das ebenfalls sehr hygroskopische Präparat wurde aus Lösungen erhalten, die NH_4Br und HgBr_2 in stöchiometrischen Mengen enthielten.

$\text{HgBr}_4\text{H}_8\text{N}_2$		<u>Hg %</u>	<u>Br %</u>
(556.3)	ber.	35.9	57.3
	gef.	35.5	56.9

7. $\text{K}_2[\text{HgJ}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{140})$. Zu 13.5 g (50 mMol) HgCl_2 in 200 ml Wasser gibt man 16.6 g (100 mMol) KJ in 150 ml Wasser. Das ausfallende rote HgJ_2 wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Anschließend gibt man es in eine heiße Lösung von 16.6 g (100 mMol) KJ in 10 ml Wasser. Im Vakuum über konz. Schwefelsäure schieden sich gelbe hygroskopische Kristalle ab.

$\text{K}_2\text{HgJ}_4\text{H}_4\text{O}_2$		<u>Hg %</u>	<u>J %</u>
(822.4)	ber.	24.4	61.6
	gef.	23.9	62.0

8. $\text{Na}_2[\text{HgJ}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{141})$ wurde aus einer Lösung von 40 g HgJ_2 in 34 ml gesättigter NaJ-Lösung erhalten. Das Präparat war hygroskopisch.

$\text{Na}_2\text{HgJ}_4\text{H}_4\text{O}_2$		<u>Hg %</u>	<u>J %</u>
(790.2)	ber.	25.4	64.3
	gef.	24.9	64.0

9. $\text{K}[\text{HgJ}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}^{142})$ erhält man als Bodenkörper beim Lösen von 41 g KJ und 59 g HgJ_2 in 14 ml heißem Wasser. Das Präparat ist ebenfalls hygroskopisch.

$\text{KHgJ}_3\text{H}_2\text{O}$		<u>Hg %</u>	<u>J %</u>
(638.4)	ber.	31.4	59.5
	gef.	30.8	59.1

Die KBr-Preßlinge wurden aus 10^{-5} Mol Substanz und 300 mg KBr hergestellt. Es wurden jeweils 300 mg Portionen KBr eingewogen und vier Tage bei 130°C über Phosphor(V)-oxid getrocknet. In einem Stickstoffzelt wurden die Substanzen mit dem KBr verrieben und abermals bei 60°C getrocknet. Anschließend wurden die Preßlinge angefertigt.

8.5 Mercurierung der Imine

8.5.1 Synthese der Imine

1. Aldimine⁸⁰⁾, allgemeine Synthesevorschrift.

In einen 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler gibt man 0.4 Mole des primären Amins. Hierzu tropft man bei Eiskühlung innerhalb von zwei Stunden unter Rühren 0.4 Mole Aldehyd und rührt weitere 15 Min. Anschließend gibt man zum Reaktionsprodukt KOH-Plätzchen, rührt 5 Min. kräftig und wartet bis zwei Phasen entstanden sind (10 Min.). Die organische Phase wird abgetrennt, man läßt eine Nacht bei -20°C über frischem KOH stehen und destilliert danach unter Zusatz von festem KOH über eine lange Kolonne. Die so dargestellten Aldimine gingen innerhalb folgender Siedegrenzen über:

<u>Aldimin</u>	<u>Kp $^{\circ}\text{C}$</u>
N-Äthyliden-n-Propylamin	74-75
N-Äthyliden-iso-Propylamin	59-60
N-Äthyliden-tert-Butylamin	79-80
N-Äthyliden-Cyclohexylamin	155-156
N-n-Propyliden-iso-Propylamin	81-82
N-n-Propyliden-tert-Butylamin	101-102

N-n-Propyliden-Cyclohexylamin	175-176
N-n-Butyliden-Äthylamin	99-100
N-n-Butyliden-n-Propylamin	124-125
N-n-Butyliden-iso-Propylamin	110-111
N-n-Butyliden-tert-Butylamin	127-128
N-n-Butyliden-Cyclohexylamin	197-199

2. Ketimine⁸²⁾, allgemeine Synthesevorschrift.

Zu der Mischung aus 0.4 Molen des primären Amins und 0.4 Molen des Ketons in einem 250 ml Kolben gibt man 0.2 g konz. Salzsäure. Nach Durchmischung steigt die Temperatur innerhalb 5 Min. auf ca. 50°C. Nach langsamer Abkühlung läßt man 24 Stunden stehen, gibt KOH-Plättchen zu, schüttelt kräftig und wartet die Trennung in zwei Phasen ab. Die organische Phase wird isoliert, eine Nacht über frischem KOH bei -20°C stehen gelassen und danach unter Zusatz von festem KOH über eine lange Kolonne destilliert.

Die so dargestellten Ketimine gingen innerhalb folgender Siedegrenzen über:

<u>Ketimin</u>	<u>Kp °C</u>
N-iso-Propyliden-Äthylamin	81-82
N-iso-Propyliden-n-Propylamin	105-106
N-iso-Propyliden-n-Butylamin	130-131
N-iso-Propyliden-iso-Propylamin	90-91
N-iso-Propyliden-Cyclohexylamin	176-178
N-iso Butyliden-Äthylamin	103-104
N-iso-Butyliden-iso-Propylamin	110-111
N-iso-Butyliden-Cyclohexylamin	192-193

8.52 Umsetzungen der Imine mit Quecksilber(II)-chlorid

Alle Quecksilber(II)-chlorid-Imin-addukte wurden nach folgender Vorschrift dargestellt:

Zu je 2.72 g (10 mMol) HgCl_2 in ca. 180 ml Äther wurden bei -20°C unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß entsprechend den Molverhältnissen Quecksilber(II)-chlorid zu Imin wie 2:1, 1:1 bzw. 1:2 innerhalb 2 Min. Lösungen von 5 mMol, 10 mMol bzw. 20 mMol des entsprechenden Imins in 30 ml Äther gegeben. Der abgeschiedene Niederschlag wurde noch 15 Min. kräftig gerührt, abgesaugt, soweit möglich mit Äther gewaschen und getrocknet.

<u>HgCl_2-Imin-addukt</u>		<u>Hg %</u>	<u>Cl %</u>	<u>C %</u>	<u>H %</u>	<u>N %</u>
N-Äthyliden-n-Propylamin (356.7)	ber.	56.28	19.85	16.84	3.10	3.93
	gef.	56.70	19.95	16.16	3.08	4.37
N-Äthyliden-iso-Propylamin (356.7)	ber.	56.28	19.85	16.84	3.10	3.93
	gef.	56.53	19.86	16.56	3.21	4.03
N-Äthyliden-tert-Butylamin (370.7)	ber.	54.14	19.11	19.44	3.53	3.78
	gef.	54.54	19.45	19.39	3.63	3.76
N-Äthyliden-Cyclohexylamin (396.7)	ber.	50.55	17.88	24.23	3.81	3.53
	gef.	50.60	18.08	24.31	3.93	3.60
N-n-Propyliden-iso-Propylamin (370.7)	ber.	54.14	19.11	19.44	3.53	3.78
	gef.	54.45	19.40		3.78	3.60
N-n-Propyliden-tert-Butylamin (384.7)	ber.	52.15	18.43	21.85	3.93	3.64
	gef.	52.28	18.26	22.00	4.04	3.92
N-n-Propyliden-Cyclohexylamin (410.8)	ber.	48.75	17.21	26.33	4.16	3.55
	gef.	49.28	17.33	26.01	4.13	3.46

<u>HgCl₂-Imin-addukt</u>		<u>Hg %</u>	<u>Cl %</u>	<u>C %</u>	<u>H %</u>	<u>N %</u>
N-n-Butyliden-	ber.	54.14	19.11	19.44	3.53	3.78
Äthylamin (370.7)	gef.	53.88	19.57	18.91	3.54	3.83
N-n-Butyliden-n-	ber.	52.15	18.43	21.85	3.93	3.64
Propylamin (384.7)	gef.	51.95	18.76	21.66	3.92	3.50
N-n-Butyliden-iso-	ber.	52.15	18.43	21.85	3.93	3.64
Propylamin (384.7)	gef.	52.10	18.26	21.86	3.85	3.61
N-n-Butyliden-tert-	ber.	50.33	17.78	24.10	4.28	3.51
Butylamin (398.8)	gef.	50.30	17.87	24.04	4.42	3.73
N-n-Butyliden-	ber.	47.18	16.71	28.30	4.51	3.30
Cyclohexylamin (424.8)	gef.	47.28	16.73	28.51	4.57	3.32
N-iso-Propyliden-	ber.	56.28	19.85	16.84	3.10	3.93
Äthylamin (356.7)	gef.	56.60	20.32	16.20	3.31	3.65
N-iso-Propyliden-n-	ber.	54.14	19.11	19.44	3.53	3.78
Propylamin (370.7)	gef.	54.28	19.32		3.45	3.69
N-iso-Propyliden-n-	ber.	52.15	18.43	31.85	3.93	3.64
Butylamin (384.7)	gef.	52.45	18.20			3.34
N-iso-Propyliden-iso-	ber.	54.14	19.11	19.44	3.53	3.78
Propylamin (370.7)	gef.	54.36	19.26	18.66	3.39	3.74
N-iso-Propyliden-	ber.	48.75	17.21	26.33	4.16	3.55
Cyclohexylamin (410.8)	gef.	48.55	17.12	25.78	3.86	3.50
N-iso-Butyliden-	ber.	54.14	19.11	19.44	3.53	3.78
Äthylamin (370.7)	gef.	54.20	19.19	20.29		3.67

<u>HgCl₂-Imin-addukt</u>		<u>Hg %</u>	<u>Cl %</u>	<u>C %</u>	<u>H %</u>	<u>N %</u>
N-iso-Butyliden-iso-Propylamin (384.7)	ber. gef.	52.15 52.98	18.43 18.58	21.85 20.92	3.93 3.79	3.64 3.78
N-iso-Butyliden-Cyclohexylamin (424.8)	ber. gef.	47.18 47.08	16.71 17.02	28.30 27.81	4.51 4.40	3.30 3.56

8.6 Bestimmung der Elementarzelle des HgCl₂·CH₃NH₂

Erhitzen von 1 g HgCl₂·2CH₃NH₂ auf 100-120°C in Methylamin-atmosphäre führt zu 0.907 g HgCl₂·CH₃NH₂.

<u>HgCl₂CH₃N</u>		<u>Hg %</u>	<u>Cl %</u>	<u>C %</u>	<u>H %</u>	<u>N %</u>
(302.7)	ber.	66.20	23.46	4.04	1.67	4.63
	gef.	66.08	23.38	4.13	1.71	4.68

Die Pulveraufnahme wurde mit CuK -Strahlung (35 kV, 20 mA) der Wellenlänge 1.5418 Å aufgenommen. Sie ließ sich monoklin indizieren. Die Indizierungsformel wurde der Literatur entnommen¹⁴³⁾. In der folgenden Tabelle sind die berechneten und gefundenen sin² -Werte einander gegenübergestellt.

Tabelle 3: Indizierung der Guinier-Aufnahme

<u>Nr.</u>		<u>sin²√_{gef.}</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>sin²√_{ber.}</u>
1	5.83	0.01033	1	0	0	0.01042
2	7.73	0.01809	0	0	1	0.01821
3	8.38	0.02124	1	0	-1	0.02145
4	9.58	0.02770	1	1	0	0.02777
5	10.88	0.03563	0	1	1	0.03556
			1	0	1	0.03581

Tabelle 3: Fortsetzung

Nr.		$\sin^2 \nu_{\text{gef.}}$	h	k	l	$\sin^2 \nu_{\text{ber.}}$
6	11.35	0.03873	1	1	-1	0.03880
7	11.78	0.04167	2	0	0	0.04169
8	12.32	0.04553	2	0	-1	0.04555
9	13.30	0.05292	1	1	1	0.05316
10	14.05	0.05894	2	1	0	0.05904
11	14.52	0.06286	2	1	-1	0.06289
12	15.25	0.06919	1	0	-2	0.06890
			0	2	0	0.06939
13	15.65	0.07277	0	0	2	0.07283
14	16.40	0.07972	1	2	0	0.07981
15	17.03	0.08577	2	0	-2	0.08582
			1	1	-2	0.08625
16	17.20	0.08744	0	2	1	0.08760
17	17.48	0.09022	0	1	2	0.09018
			3	0	-1	0.09048
18	17.62	0.09163	2	1	1	0.09160
19	17.83	0.09375	3	0	0	0.09381
20	18.22	0.09755	1	0	2	0.09761
21	18.90	0.10492	1	2	1	0.10520
22	19.17	0.10783	3	1	-1	0.10783
23	19.47	0.11110	2	2	0	0.11108
			3	1	0	0.11115
24	19.80	0.11474	2	2	-1	0.11494
			1	1	2	0.11496
25	20.58	0.12356	3	0	-2	0.12358
26	21.43	0.13349	3	0	1	0.13354
27	21.83	0.13827	1	2	-2	0.13829
28	22.15	0.14215	0	2	2	0.14222
29	22.25	0.14337	2	0	2	0.14323
			2	2	1	0.14364
30	22.87	0.15104	3	1	1	0.15089
31	23.00	0.15276	1	0	-3	0.15277

Tabelle 3: Fortsetzung

Nr.		$\sin^2 \nu_{\text{gef.}}$	h	k	l	$\sin^2 \nu_{\text{ber.}}$
32	23.20	0.15519	2	2	-2	0.15521
33	23.28	0.15621	4	0	-1	0.15627
34	23.62	0.16054	2	1	2	0.16058
35	23.88	0.16388	0	0	3	0.16387
36	24.12	0.16699	4	0	0	0.16676
			1	2	2	0.16700
37	24.37	0.17027	1	1	-3	0.17011
38	24.68	0.17435	0	3	1	0.17434
39	24.92	0.17754	1	3	-1	0.17758
40	25.10	0.17995	2	1	-3	0.17985
41	25.18	0.18102	0	1	3	0.18122
42	25.27	0.18223	4	0	-2	0.18219
43	25.42	0.18426	4	1	0	0.18411
44	25.98	0.19191	1	3	1	0.19194
45	26.07	0.19314	3	2	-2	0.19297
			3	0	-3	0.19309
46	26.68	0.20161	2	3	-1	0.20168
47	26.77	0.20287	3	2	1	0.20293
48	27.32	0.21064	3	1	-3	0.21044
49	27.50	0.21250	2	2	2	0.21262
50	28.12	0.22214	1	2	-3	0.22216
51	28.37	0.22578	4	2	-1	0.22566
52	28.47	0.22724	3	1	2	0.22705
53	28.58	0.22885	0	3	2	0.22896
54	28.70	0.23061	2	3	1	0.23038
			4	1	1	0.23103
55	28.88	0.23327	0	2	3	0.23327

9. Literaturverzeichnis

- 1) H.Braekken, L.Harang, Z.Krist. 68, 123 (1928).
- 2) H.Braekken, W.Scholten, Z.Krist. 89, 448 (1934).
- 3) D.Grdenić, Arhiv Kem. 22, 14 (1950).
- 4) R.J.Havighurst, Amer.J.Sci. 10, 556 (1925).
- 5) J.M.Bijvoet, Claasen, Karssen, Proc.K.nederl.Akad.Wetensch. 29, 529 (1926).
- 6) J.Bjerrum, Chem.Reviews, 46, 381 (1950).
- 7) E.Weitz, K.Blesberg, E.Wernicke, Z.anorg.allg.Chem. 188, 344 (1930).
- 8) R.Kane, Liebigs Ann.Chem. 18, 135 (1836);
Ann.ch.ph. 72, 380 (1839).
- 9) E.Frankland, Liebigs Ann.Chem. 85, 36 (1853).
- 10) R.Kane, Liebigs Ann.Chem. 18, 303 (1836);
Pogg.Ann. 42, 383 (1846).
- 11) F.Hirzel, Diss.Leipzig (1852).
- 12) E.Millon, Ann.ch.ph. (3) 18, 397 (1846).
- 13) C.Rammelsberg, Pogg.Ann. 48, (1838);
Ber.Berl.Akad. 1888, 341 (1888);
J.prakt.Chem. (2) 38, 558 (1888).
- 14) J.Nessler, Chem.ZentBl. 1856, 408 (1856).
- 15) E.Mitscherlich, J.prakt.Chem. 19, 453 (1840).
- 16) H.Köhler, Ber.dtsch.chem.Ges. 12, 2208, 2312 (1879).
- 17) L.Pesci, Gazz.chim.ital. 19, 522 (1889); 20, 485 (1890);
Z.anorg.allg.Chem. 21, 361 (1899).
- 18) K.A.Hofmann, E.C.Marburg, Ber.dtsch.chem.Ges. 30, 2019 (1897).
Liebigs Ann.Chem. 305, 191 (1899).
Z.anorg.allg.Chem. 23, 126 (1900).
- 19) E.Böhm, Z.anorg.allg.Chem. 43, 332 (1905).

- 20) P.Ch.Ray, J.chem.Soc.(London) 81, 649 (1902);
Z.anorg.allg.Chem. 33, 191 (1903).
- 21) E.C.Franklin, Z.anorg.allg.Chem. 46, 1 (1905);
J.Amer.chem.Soc. 27, 827 (1905); 29, 47 (1907).
- 22) D.Strömholm, J.prakt.Chem. (2) 66, 442 (1902);
Ark.Kem.Min. 2, Nr.43 (1906);
Z.anorg.allg.Chem. 57, 72 (1908).
- 23) J.Schröder, Z.anorg.allg.Chem. 44, 11 (1905).
- 24) J.Sen, Z.anorg.allg.Chem. 33, 197 (1903).
- 25) H.Saha, K.N.Choudhuri, Z.anorg.allg.Chem. 67, 357 (1910).
- 26) R.Widman, Z.anorg.allg.Chem. 68, 1 (1910);
Ark.Kem.Mineralog.Geol. 5, Nr.1,1 (1913).
- 27) W.Biltz, C.Mau, Z.anorg.allg.Chem. 148, 170 (1925).
- 28) M.Francois, Compt.rend. 130, 572, 1024 (1900);
Ann.ch.ph. 8, 341 (1927); 11, 22 (1929);
Bull.Soc.chim.France (4) 47, 825 (1930).
- 29) Fr.L.Sonnenschein, J.prakt.Chem. 67, 147 (1856).
- 30) E.Gleditsch, Th.F.Egidius, Z.anorg.allg.Chem. 226, 265 (1936);
228, 249 (1936); 240, 97 (1938).
- 31) M.Straumanis, A.Cirulis, Z.anorg.allg.Chem. 230, 65 (1937);
234, 17 (1937).
- 32) K.Brodersen, Habilitationsschrift, Tübingen (1957).
- 33) W.N.Lipscomb, Acta cryst. 4, 156, 266 (1951).
- 34) W.N.Lipscomb, L.Nijssen, Acta cryst. 5, 604 (1952);
J.Amer.chem.Soc. 74, 2113 (1952).
- 35) W.N.Lipscomb, S.D.Arora, M.C.S.Sneed, J.Amer.chem.Soc.
73, 1015 (1951).
- 36) K.Brodersen, H.J.Becher, Chem.Ber. 89, 1487 (1956).
- 37) D.Breitinger, Diplomarbeit, Tübingen (1961).

- 38) D.Breitinger, Dissertation, Aachen (1964).
- 39) M.Neuberger, Diplomarbeit, Aachen (1963).
- 40) M.Neuberger, Dissertation, Aachen (1964).
- 41) D.Bramann, Diplomarbeit, Aachen (1964).
- 42) M.Olivier, Dissertation, Aachen (1964).
- 43) H.Grossmann, Dissertation, Aachen (1964).
- 44) D.Menzel, Dissertation, Aachen (1964).
- 45) K.Brodersen, G.Opitz, D.Breitinger, D.Menzel, Chem.Ber.
97, 1155 (1964).
- 46) N.J.Leonard, A.S.Hay, R.W.Fulmer, V.W.Gash, J.Amer.chem.Soc.
77, 439 (1955).
- 47) L.Horner, W.Kirmse, Liebigs Ann.Chem. 597, 48 (1955).
- 48) C.S.Marvel, C.G.Gauercke, E.L.Hill, J.Amer.chem.Soc.
47, 3009 (1925).
- 49) K.H.Slota, K.R.Jakobi, J.prakt.Chem. 120, 249 (1928).
- 50) J.M.Bijvoet, C.H.MacGillavry, Z.Krist. 94, 231 (1936).
- 51) K.Brodersen, W.Rüdorff, Z.Naturforsch. 9b, 164 (1954).
- 52) W.Rüdorff, K.Brodersen, Z.anorg.allg.Chem. 274, 323 (1953).
- 53) N.J.Leonard, D.F.Morrow, J.Amer.chem.Soc. 80, 371 (1958).
- 54) N.J.Leonard, R.R.Sauers, J.Amer.chem.Soc. 79, 6210 (1957).
- 55) N.J.Leonard, A.G.Cook, J.Amer.chem.Soc. 81, 5627 (1959).
- 56) N.J.Leonard, W.K.Musker, J.Amer.chem.Soc. 81, 5631 (1959).
- 57) N.J.Leonard, R.W.Fulmer, A.S.Hay, J.Amer.chem.Soc.
78, 3457 (1956).
- 58) N.J.Leonard, W.J.Middleton, P.D.Thomas, D.Choudhury,
J.org.Chemistry 21, 344 (1955).
- 59) N.J.Leonard, F.P.Hauck, J.Amer.chem.Soc. 79, 5279 (1957).
- 60) N.J.Leonard, P.D.Thomas, V.W.Gash, J.Amer.chem.Soc.
77, 1552 (1955).

- 61) N.J.Leonard, L.A.Miller, P.D.Thomas, J.Amer.chem.Soc.
78, 3463 (1956).
- 62) R.Bonnet, V.M.Clark, A.Giddey, A.Todd, J.chem.Soc. (Lon-
don) 1959, 2087 (1959).
- 63) C.H.MacGillavry, J.H.deWilde, J.M.Bijvoet, Z.Krist.
A100, 212 (1938).
- 64) S.W.Zvonkova, W.W.Samodurova, L.G.Vorontsova, Doklady
Akademii Nauk S.S.S.R. 102, 1115 (1955).
- 65) A.Weiss, K.Damm, Z.Naturforsch. 9b, 82 (1954); 10b, 535 (1955).
- 66) H.Harmsen, Z.Krist. A100, 208 (1938).
- 67) F.A.Cotton, G.Wilkinson, "Anorganische Chemie", Verlag Chemie,
Weinheim/Bergstr. Interscience Publishers, S. 571 ff. (1967).
- 68) J.H.Hibben, J.chem.Physics 5, 166 (1937).
- 69) E.Greinacher, W.Lüttke, R.Mecke, Z.Elektrochem. 59, 23 (1955).
- 70) A.Weil-Marchand, Compt.rend. 236, 2147 (1953).
- 71) C.Vassas-Dubuisson, J.Chim.physique 50, 98 (1953).
- 72) J.Chapelle, A.Galy, Compt.rend. 233, 1181 (1951).
- 73) L.C.Mathieu, J.P.Mathieu, Acta cryst. 5, 571 (1952).
- 74) J.P.Luechesi, W.A.Glasson, J.Amer.chem.Soc. 78, 1347 (1956).
- 75) E.Schwarzmann, O.Glemser, Z.anorg.allg.Chem. 312, 45 (1961).
- 76) O.Glemser, Angew.Chem. 73, 785 (1961).
- 77) W.S.Benedict, N.Gailar, E.K.Plyler, J.chem.Physics
24, 1139 (1956).
- 78) H.Siebert, "Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der
anorganischen Chemie", Springer-Verlag, Berlin (1966).
- 79) H.Schiff, Liebigs Ann.Chem. 131, 118 (1864).
- 80) K.N.Campbell, A.H.Sommers, B.K.Capbell, J.Amer.chem.Soc.
66, 82 (1944).
- 81) R.Tiollais, Bull.Soc.chim.France 1947, 708 (1947).

- 82) D.G.Norton, V.E.Haury F.C.Davis, L.J.Mitchel, S.A.Ballard,
J.org.Chemistry 19, 1054 (1954).
- 83) C.Moureau, G.Mignonac, Compt.rend. 156, 1801 (1913)
- 84) P.L.Pickard, C.W.Young, J.Amer.chem.Soc. 73, 42 (1951).
- 85) P.L.Pickard, D.J.Vaughan, J.Amer.chem.Soc. 72, 876,
5014 (1950)
- 86) P.L.Pickard, T.L.Tolbert, J.org.Chemistry 26, 4886 (1961).
- 87) M.Montagne, G.Rousseau, Compt.rend. 196, 1165 (1933).
- 88) J.J.Ritter, J.Amer.chem.Soc. 55, 3322 (1933).
- 89) V.E.Haury, U.S.Pat. 2.513.996 ; C.A. 44, 8361 (1950).
- 90) R.W.Layer, Chem.Reviews 63, 489 (1963).
- 91) A.Butlerow, Liebigs Ann.Chem. 115, 322 (1860).
- 92) M.M.Delépine, Compt.rend. 125, 951 (1892); 128, 105 (1899).
- 93) O.Aschan, Ber.dtsch.chem.Ges. 48, 874 (1915).
- 94) H.S.Strain, J.Amer.chem.Soc. 54, 1221 (1932).
- 95) W.S.Emmerson, S.M.Hess, F.C.Uhle, J.Amer.chem.Soc.
63, 872 (1941).
- 96) G.Bähr, H.G.Döge, Z.anorg.allg.Chem. 292, 119 (1957).
- 97) G.Reddelien, H.Danilof, Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 3132 (1921).
- 98) M.A.Mailhe, Bull.Soc.chim.France 35, 379 (1924).
- 99) R.L.Reeves, J.Amer.chem.Soc. 84, 3332 (1962).
- 100) A.C.Cope, E.M.Hancock, J.Amer.chem.Soc. 66, 1453,
1738 (1944).
- 101) H.Adkins, "Reactions of Hydrogen", Univ.of Wisconsin
Press (1937).
- 102) O.Fischer, Liebigs Ann.Chem. 241, 328 (1887).
- 103) H.J.Barber, W.R.Wragg, J.chem.Soc.(London) 1946, 610 (1946).
- 104) K.Mou Tai, Univ.Microfilms, Pub. No 5329 ; C.A. 47,
12219 (1953).

- 105) R.N.Castle, D.L.Aldous, M.Hall, Am.Pharm.Assoc. 42, 435 (1953) ; C.A. 48, 5140 (1954).
- 106) A.H.Sommers, S.E.Aaland, J.org.Chemistry 21, 484 (1956).
- 107) C.H.McKeever, M.F.Fegley, U.S.Pat. 2.665.311 ; C.A. 49, 5516 (1955).
- 108) R.Schiff, Ber.dtsch.chem.Ges. 31, 601 (1898).
- 109) C.Mayer, Bull.Soc.chim.France 19, 427 (1916).
- 110) P.M.Maginnity, T.J.Gair, J.Amer.chem.Soc. 74, 4958 (1952).
- 111) W.F.Short, J.S.Watt, J.chem.Soc.(London) 1930, 2293 (1930).
- 112) G.W.Stacy, R.J.Morath, J.Amer.chem.Soc. 74, 3885 (1952).
- 113) G.W.Stacy, R.I.Day, R.J.Morath, J.Amer.chem.Soc. 77, 3869 (1955).
- 114) H.Staudinger, Ber.dtsch.chem.Ges. 50, 1035 (1917).
- 115) W.J.Hale, N.A.Lange, J.Amer.chem.Soc. 41, 379 (1919).
- 116) G.Bähr, Z.anorg.allg.Chem. 267, 137 (1952).
- 117) G.Bähr, A.Kretzer, Z.anorg.allg.Chem. 267, 161 (1952).
- 118) G.Bähr, H.Thämlitz, Z.anorg.allg.Chem. 282, 3 (1955).
- 119) P.Krumholz, J.Amer.chem.Soc. 75, 2163 (1953).
- 120) W.Borsche, Ber.dtsch.chem.Ges. 41, 2203 (1908).
- 121) E.D.Bergmann, E.Zimkin, S.Pinchas, Rec.Trav.chim. 71, 186 (1952).
- 122) G.O.Dudek, R.H.Holm, J.Amer.chem.Soc. 83, 2099, 3914 (1961).
- 123) L.J.Bellamy, "The Infra-Red Spectra of Complex Molecules", New York, J.Wiley & Sons INC (1950).
- 124) A.Kirrmann, P.Laurent, Bull.Soc.chim.France 1939(VI), 1657 (1939).
- 125) F.Fabian, M.Legrand, P.Poirier, Bull.Soc.chim.France 1956, 1499 (1956).
- 126) J.D.S.Goulden, J.chem.Soc.(London) 1953, 997 (1953).

- 127) L.E.Clougherty, L.A.Sousa, G.M.Wyman, J.org.Chemistry 22, 462 (1952).
- 128) P.L.Pickard, G.W.Polly, J.Amer.chem.Soc. 76, 5169 (1954).
- 129) M.E.Gaguley, J.A.Elvidge, J.chem.Soc.(London) 1957, 709 (1957).
- 130) B.Witkop, J.Amer.chem.Soc. 76, 5597 (1954).
- 131) B.Witkop, J.B.Patrick, J.Amer.chem.Soc. 75, 4474 (1953).
- 132) B.Witkop, J.B.Patrick, H.M.Kissman, Chem.Ber. 85, 949 (1952).
- 133) R.C.Fuson, W.D.Emmons, J.P.Freeman, J.Amer.chem.Soc. 75, 532 (1953).
- 134) B.Witkop, J.Amer.chem.Soc. 78, 2873 (1956).
- 135) L.Kahovec, Z.physik.Chem. 43B, 364 (1939).
- 136) L.Paoloni, "Advances in Molecular Spectroscopy", Volume 3, S.1025, Ed. by A.Mangini, Pergamon Press (1962).
- 137) W.W.White, J.R.Zuber, Anal.Chem. 39, 258 (1967).
- 138) B.Wurzschnitt, Chem.Zeitg. 74, 356 (1950).
- 139) R.L.Shriner, R.G.Fuson, D.Y.Curtin, "The systematic Identification of Organic Compounds", J.Wiley & Sons, New York, 4. Ed. 219 (1956).
- 140) G.Schlessinger, "Inorganic Laboratory Preparations", Chemical Publishing Company, New York, S.96 (1962).
- 141) V.A.Grizo, S.I.Kublanskii, Tr.Odessk.Gidrometeorol.Inst. 27, 35 (1961).
- 142) G.Brauer, "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", Verlag F.Enke, S.970 (1962).
- 143) K.Sagel, "Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse", Springer-Verlag, Berlin (1958).

Lebenslauf

Karl-Friedrich Elshoff

geboren am 16. Mai 1938 in Unna/Westf. als Sohn des Bergmannes Karl Elshoff und seiner Ehefrau Elfriede geb. Lagemann.

Schulbildung:

Herbst 1944 bis Ostern 1952 Volksschule Unna-Massen,
Ostern 1952 bis Ostern 1958 Staatliches Aufbaugymnasium Unna,
Reifezeugnis dieser Schule vom 14. März 1958.

Studium:

Sommersemester 1958 bis Sommersemester 1961 Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Aachen, Wintersemester 1961/62 an der Universität Tübingen, Sommersemester 1962 bis Wintersemester 1964/65 an der Technischen Hochschule Aachen, seit Februar 1965 an der Universität Erlangen-Nürnberg.

Am 17.11.1960 Diplom-Chemiker Vorexamen, Januar 1965 mündlicher Teil des Diplom-Chemiker Hauptexamens an der Technischen Hochschule Aachen.

Diplomarbeit von Februar bis Juli 1965 an der Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplom vom 3. August 1965 der Technischen Hochschule Aachen.

Vom 1. Februar 1965 bis 30. Juni 1966 studentische Hilfskraft, vom 1. Juli 1966 bis 31. Oktober 1969 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten, seit 1. November 1969 wissenschaftliche Hilfskraft.

Vom 2. April 1965 bis 11. November 1967 war ich in erster Ehe verheiratet. Seit 21. November 1969 bin ich in zweiter Ehe verheiratet.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990